MIKROCHEMIE

VEREINIGT MIT

MIKROCHIMICA ACTA

BEIRAT:

H. K. BARRENSCHEEN-WIEN · W. BÖTTGER-HANNOVER
H. V. A. BRISCOE-LONDON · F. EMICH †-GRAZ · B. FLASCHENTRÄGER-ZÜRICH · A. FRANKE-WIEN · M. FURTER-ZÜRICH · E. GLEDITSCH-OSLO · J. HEYROVSKÝ-PRAG · O. HÖNIGSCHMID-MÜNCHEN · H. LIEB-GRAZ · J. LINDNER-INNSBRUCK · C. J. VAN NIEUWENBURG-DELFT E. SPÄTH-WIEN · L. v. SZEBELLÉDY-BUDAPEST · P. A. THIESSEN-BERLIN · P. WENGER-GENF · L. ZECHMEISTER-PÉCS

SCHRIFTLEITUNG:

A. A. BENEDETTI-PICHLER
NEW YORK

W. F. EHRET
NEW YORK

J. W. MATTHEWS
LONDON

F. HECHT
WIEN

BAND XXX, DRITTES HEFT
MIT 23 TEXTABBILDUNGEN
(ABGESCHLOSSEN AM 1. JUNI 1942)

WIEN
SPRINGER-VERLAG
1942

Mikrochem.

Die Zeitschrift

„Mikrochemie vereinigt mit Mikrochimica Acta"

erscheint zwanglos in Heften, die in kurzer Folge zur Ausgabe gelangen. Je 3—4 Hefte bilden einen Band. Der Preis des Bandes beträgt RM 40.—.

In der Regel können Originalarbeiten nur Aufnahme finden, wenn sie nicht mehr als einen Druckbogen umfassen. Sie werden mit dem Datum des Eingangs versehen und der Reihe nach veröffentlicht, sofern die Verfasser die Korrekturen rechtzeitig erledigen. Abhandlungen polemischen Inhaltes werden nur dann zugelassen, wenn sie tatsächliche Richtigstellungen enthalten. Die Entscheidung über die Aufnahme steht allein der Schriftleitung zu.

Manuskripte sind zu senden an die

Schriftleitung der „Mikrochemie vereinigt mit Mikrochimica Acta"
Wien I, Schottengasse 4;

Beiträge werden in deutscher, englischer, französischer oder italienischer Sprache angenommen. Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht, und zwar bis zum 31. Dezember desjenigen Jahres, das auf das Jahr des Erscheinens folgt. Es können somit grundsätzlich nur Arbeiten aufgenommen werden, die vorher weder im Inlande noch im Auslande veröffentlicht worden sind und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen sich der Verfasser verpflichtet.

Die Verfasser erhalten eine *Fahnenkorrektur*; Revisionen können grundsätzlich nicht geliefert werden. Bei Beiträgen von in weit entfernten oder überseeischen Ländern wohnenden Mitarbeitern werden die Korrekturen dieser Beiträge im Interesse eines beschleunigten Erscheinens von der Schriftleitung gelesen. Wird jedoch die Übersendung von Fahnenabzügen zur Korrektur gewünscht, so muß die sich daraus ergebende spätere Veröffentlichung von dem Verfasser in Kauf genommen werden.

Die Verfasser erhalten für ihre Arbeit einen Unkostenersatz von RM 20.— für den Druckbogen, im Höchstfalle RM 30.— für eine Arbeit.

Die Mitarbeiter erhalten von Abhandlungen 75 Sonderdrucke unentgeltlich. Weitere 125 Exemplare werden, falls bei Rücksendung der Korrektur bestellt, gegen eine angemessene Entschädigung geliefert. Darüber hinaus gewünschte Exemplare müssen zum Bogennettopreise berechnet werden. Mit der Lieferung von Dissertationsexemplaren befaßt sich die Verlagsbuchhandlung grundsätzlich nicht; sie stellt jedoch den Doktoranden den Satz zwecks Anfertigung der Dissertationsexemplare durch die Druckerei zur Verfügung.

Im Interesse der unbedingt gebotenen Sparsamkeit wollen die Herren Verfasser auf knappste Fassung ihrer Arbeiten und Beschränkung des Abbildungsmaterials auf das unbedingt erforderliche Maß bedacht sein.

Springer-Verlag OHG. in Wien I

XXX. Band — Inhaltsverzeichnis — 3. Heft

Seite

Hurka, W. Notiz zur fraktionierten Mikrosublimation 193

Martini, A. Neue Beiträge zur mikrochemischen Mineralanalyse. VIII. 195

Martini, A. Über einige neue, für die mikrochemische Mineralanalyse verwendbare Acridinkomplexe 201

Kühnel Hagen, S. und **R. I. Knutzen.** Die Bestimmung von kleinen Mengen Kupfer durch rhodanometrische Mikrotitration 205

Gellmann, W. und **H. Barttlingck.** Zur Bestimmung kleinster Mengen Jod in Salzen 217

Richter, A. F. Über eine tückische Fehlerquelle bei der Mikro-*Dumas*-Methode 226

Hurka, W. Die jodometrische Bestimmung kleiner Essigsäuremengen .. 228

Augusti, S. Sul Riconoscimento microchimico del Catione Pb^{++} nei Colori minerali a Base di Piombo 237

Fortsetzung auf der III. Umschlagseite

Aus dem Medizinisch-Chemischen Institut der Universität in Graz.
Vorstand: Prof. Dr. *H. Lieb*.

Notiz zur fraktionierten Mikrosublimation.

Von
W. Hurka.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 12. Juli 1941.)

Die in unserem Laboratorium von *A. Soltys*[1] entwickelte Sublimationsapparatur hat sich zur Sublimation kleiner Substanzmengen ausgezeichnet bewährt. Beim Aufarbeiten von Substanzgemischen nach der Sublimationsmethode, wie sie in unserer Praxis sehr häufig vorkommen, entspricht der Apparat von *Soltys* nicht vollkommen allen Anforderungen. Ich habe daher diesen Apparat für die fraktionierte Mikrosublimation weiterentwickelt und dabei umständliche Veränderungen vermieden.

Apparatur.

Der Apparat besteht aus zwei Glasröhren mit verschiedenen Durchmessern. Das eine Rohr besitzt eine Länge von 130 mm, bei einem Querschnitt von 22 mm, während das andere Glasrohr 110 mm lang ist und

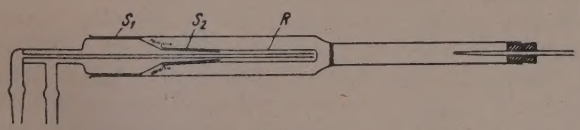

Abb. 1.

einen Durchschnitt von 12 mm aufweist. Dort, wo die beiden Röhren ineinander übergehen, ist in das engere Glasrohr eine Glasfrittenplatte eingeschmolzen. Das weitere Glasrohr trägt einen Schliff S_1, in den der Kühler hineinpaßt. Außerdem ist hier der Anschluß für die Wasserstrahlpumpe vorhanden. Der Kühler trägt ferner den Schliff S_2, der es

[1] *A. Soltys*, Mikrochem., *Emich*-Festschrift, 276 (1930).

gestattet, die mit Wasser gekühlten Röhrchen (*R*), mit denen man das Sublimationsgut auffängt, zu wechseln. Zwischen Wasserstrahlpumpe und Apparat wird ein T-Stück eingeschaltet.

Methodik.

Wünscht man während der Sublimation das Auffangrohr zu wechseln, um die neue Fraktion getrennt zu erhalten, so hebt man zunächst mit Hilfe des Quetschhahnes am T-Stück das Vakuum in der Apparatur auf und zieht den Kühler aus dem Apparat heraus. Sodann dreht man das Kühlwasser ab, wechselt das Röhrchen, gibt den Kühler wieder in den Apparat und kann eine neue Fraktion gesondert auffangen.

Der Apparat wird mit zehn auswechselbaren Röhrchen geliefert,[1] so daß man für die meisten Zwecke das Auslangen finden wird. Hinsichtlich weiterer Einzelheiten verweise ich auf die Veröffentlichung von *A. Soltys*.

Zusammenfassung.

Es wird eine Modifikation des Sublimationsapparates von *Soltys* beschrieben, die eine bequeme fraktionierte Mikrosublimation gestattet.

Résumé *(W)*.

Une modification de l'appareil de sublimation de *Soltys* est donnée; elle permet de faire une microsublimation fractionnée convenable.

[1] Zu beziehen bei P. Haack, Wien IX.

Aus dem „Instituto de Investigaciones Microquímicas" de la Universidad Nacional del Litoral, Rosario, Argentinien. Vorstand: Dr. *A. Martini*.

Neue Beiträge zur mikrochemischen Mineralanalyse. VIII.

Von

A. Martini.

Mit 7 Abbildungen.

(Eingelangt am 15. August 1941.)

Eine neue Reaktion des Kations Ni (II).

In einer von *Adams, Benedetti-Pichler* und *Bryant*[1] veröffentlichten Arbeit über einige mikrochemische Kontrollreaktionen zur Erkennung der Kationen Li, Na, K, Cs, Sr und Pb wird der Ersatz des Bleies durch Strontium in der bekannten *Behrens*-Reaktion besonders empfohlen, bei der sich das dreifache Kalium-Kupfer-Bleinitrit bildet, eine Reaktion, die entsprechend umgekehrt, zur Erkennung eines der drei genannten Kationen angewendet werden kann. Bei der von den genannten Verfassern angegebenen Versuchsanordnung entstehen grüne quadratische Tafeln, die dem Komplex $SrK_2Cu(NO_2)_6$ entsprechen. Da in der klassischen Abhandlung von *Behrens-Kley* die Erzeugung der isomorphen Verbindung von der Formel $PbK_2Ni(NO_2)_6$ als höchst empfindliche Reaktion zur Feststellung des Nickels (bis 0,008 γ Nickel) empfohlen ist und ferner anderseits in der Reihe der dreifachen Nitrite im Werke *Werner*s über die Chemie der Komplexe[2] die Verbindungen mit den Formeln: $SrK_2Ni(NO_2)_6$, $BaK_2Ni(NO_2)_6$ und $CaK_2Ni(NO_2)_6$ erwähnt werden, kam mir der Gedanke, in dem von *Behrens-Kley* angewendeten Reagens das Blei durch das Strontium zu ersetzen, um festzustellen, ob sich in diesem Fall ebenfalls eine kristallisierte Verbindung bildet, die zur Erkennung des Nickels verwendbar ist. Zu diesem Zwecke stellte ich zuerst eine konzentrierte Lösung von Strontiumnitrat her, dann eine gleiche von Kaliumnitrit und ferner eine Lösung von Eisessig 1:5. Ich

[1] *J. I. Adams, A. A. Benedetti-Pichler* und *J. T. Bryant*, Mikrochem. **26**, 29 (1939).

[2] *A. Werner*, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie. Braunschweig 1923.

verdampfte auf einem Objektträger einen Mikrotropfen einer Nickelchloridlösung (1:1000) bis zum völligen Eintrocknen, bedeckte den wieder abgekühlten Rückstand mit einem Tropfen reinster flüssiger Vaseline und fügte dann in der oben angegebenen Reihenfolge je einen Mikrotropfen der drei Reagenzien zu. Nach Auflegen des Deckglases sieht man bei mikroskopischer Betrachtung zahlreiche weiße, leicht gelbliche, quadratische Tafeln oder Würfel (Abb. 1). Im Polarisationsmikroskop erscheinen bei gekreuzten Nikols alle Kristalle völlig dunkel, sind also einfachbrechend und gehören zum kubischen System. Die Versuche zur Ermittlung der Empfindlichkeitsgrenze ergaben, daß mit dieser Reaktion bei Anwendung verdünnter Lösungen noch 0,01 γ Ni feststellbar ist. Lösungen von Barium- und Calciumnitrat an Stelle des Strontiumnitrats reagieren in gleicher Weise, aber die entstehenden Kristalle sind weder so zahlreich, noch so gut ausgebildet wie die mit dem letzteren gebildeten. Die entsprechende Umkehrreaktion kann zur Erkennung des Strontiums und Kaliums dienen.

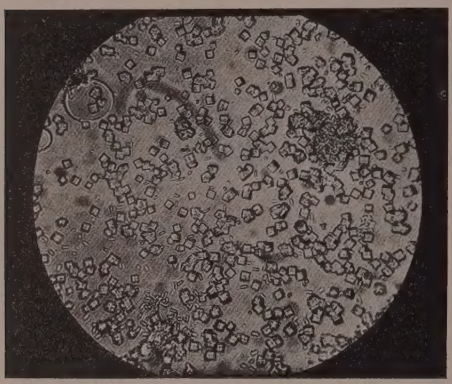

Abb. 1.

Das Coffein als mikrochemisches Reagens für Bi und Sb.

Als Reagens verwendet man eine 1%ige Coffeinhydrochloridlösung und eine 5%ige Lösung von reinem Kaliumjodid „p. a.". Die Versuchsanordnung ist folgende: Nachdem man die zu untersuchende Substanz [z. B. eine Wismuttrichlorid-(1:1000) oder Antimontrichloridlösung (1:1000)] zuerst in den Zustand der Ionenlösung gebracht hat, gibt man mittels einer Mikropipette einen Tropfen auf einen Objektträger. Dann fügt man einen Tropfen Kaliumjodid und einen anderen von Coffein zu. Hierauf erwärmt man das Präparat leicht über einer Alkoholflamme und läßt es wieder abkühlen. Im erstgenannten Falle beginnt sich ein orangefarbener, im zweiten Falle ein gelber Niederschlag zu bilden. Dann legt man das Deckglas auf. Die mikroskopische Beobachtung zeigt einige schräge Prismen von gelber Färbung (Abb. 2), deren optische Eigenschaften in einer früheren Arbeit beschrieben worden sind. Die Empfindlichkeit reicht in beiden Fällen bis 0,5 γ.

Das Coramin (Carbopyridin-Diäthylamid) als mikrochemisches Reagens für die Kationen Cu (II) und Co (II).

Als Reagenzien verwendet man das gleichnamige, in den Apotheken als Herzreizmittel erhältliche Produkt und eine 5%ige Lösung von Kaliumrhodanid, ferner reinen Ammoniak. Man verfährt in folgender Weise: Einem Tropfen der zu untersuchenden Substanz [z. B. einer Lösung (1:1000) von Kupfer(II)-chlorid oder Kobaltchlorid] fügt man auf einem Objektträger nacheinander je einen Mikrotropfen von Coramin

Abb. 2.

Abb. 3.

und Kaliumrhodanid zu. Der in beiden Fällen sich bildende weiße Niederschlag löst sich in Ammoniak auf. Beim Umrühren des Gemisches mittels eines Glasstäbchens bilden sich dann auf dem Grunde des Tropfens auf dem Objektträger nach und nach weiße Striche; dann legt man das Deckglas auf und beobachtet im Mikroskop. Bei Anwendung des Kupfersalzes bildet sich eine Menge kleiner, zu Garben gebündelter oder einzelner prismatischer Kristalle (Abb. 3). Im Polarisationsmikroskop erscheinen sie klar oder grau, sind also doppelbrechend und zweiachsig. Sie zeigen schräge Auslöschung, deren Winkel zwischen 20° und 45° liegt, gehören demnach zum triklinen System. Das Kobaltsalz erzeugt einige farblose schräge Prismen, von denen viele zu Rosetten vereinigt sind (Abb. 4). Ihre optischen Eigenschaften im Polarisationsmikroskop sind den vorbeschriebenen gleich. Die Empfindlichkeit erreicht in beiden Fällen 0,4 γ. Bei gleicher Versuchstechnik geben Zink, Cadmium und Zinn keine Reaktionen.

Das Piperidin als spezifisches Reagens auf Sn (IV).

In einer meiner ersten Arbeiten über Mikrochemie findet sich unter den Komplexen, die die Zinnsalze mit organischen Stickstoffbasen bilden, einer, den man mit Kaliumrhodanid und Pyridin erhält. Auch das Piperidin gibt eine entsprechende spezifische und sehr empfindliche Reaktion. Man verwendet als Reagenzien eine konzentrierte Lösung von Kaliumrhodanid und eine 10%ige von Piperidin. Bei der üblichen

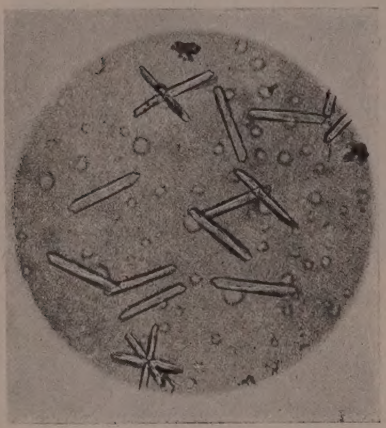

Abb. 4.

Abb. 5.

Versuchsanordnung erhält man nach Zugabe der Reagenzien und nach erfolgtem Umrühren mit Glasstäbchen weiße Streifen, die im Mikroskop farblose vierkantige Prismen von großer Kristallisationskraft zeigen (Abb. 5). Im Polarisationsmikroskop erweisen sie sich als doppeltbrechend und zweiachsig, sind also triklin. Die Empfindlichkeit reicht bis 0,1 γ.

Eine neue Reaktion des Anions SeO_3.

Es handelt sich hier um die Umkehrreaktion derjenigen, die ich vor einigen Jahren für den Nachweis des Kations Ca fand. Die Versuchstechnik ist folgende: Über einer Alkoholflamme dampft man einen auf den Objektträger aufgebrachten Mikrotropfen der zu untersuchenden Lösung [z. B. von reinem Natriumselenit „p. a." (1:1000)] vollständig ein und deckt den wieder abgekühlten Rückstand mit einem Tropfen reiner Vaseline. Auf diese bringt man einen Tropfen einer 5%igen Lösung reinen Calciumchlorids „p. a.", dann deckt man das Präparat ab und

beobachtet im Mikroskop. Man sieht eine Menge meist sternförmig geordneter, farbloser Kristalle (Abb. 6). Bei der Ausführung der Umkehrung derjenigen Reaktion, die ich für den Nachweis des Nickels fand und die *Rosenthaler* mit Cäsiumchlorid und Natriumselenit zur Erkennung des Magnesiums anwandte, fand ich, daß eine konzentrierte Lösung von Nickelchlorid und eine 20%ige von Cäsiumchlorid sich ausgezeichnet als

Abb. 6.

Abb. 7.

Reagenzien zur Erkennung des Anions SeO_3'' eignen. Sie geben einige kleine farblose Oktaeder. Sowohl diese wie die vorerwähnte Reaktion sind bis zu 0,5 γ (Erfassungsgrenze) von SeO_3'' brauchbar.

Ein neues mikrochemisches Reagens für das Kation Tl.

In diesem Falle handelt es sich um die Umkehrreaktion derjenigen, die *Behrens-Kley* in ihrem Werk „Organische mikrochemische Analyse" empfehlen. Man verwendet hierbei als Reagens eine konzentrierte Lösung von Harnsäure in Kalilauge (1:5), und verfährt folgendermaßen: Man dampft einen Mikrotropfen des zu untersuchenden Stoffes [z. B. $TlNO_3$ (1:1000)] vollständig ein. Auf den abgekühlten Rückstand bringt man einen Tropfen reinster flüssiger Vaseline und auf diese einen Mikrotropfen der harnsauren Lösung. Nach Auflegen des Deckglases zeigen sich unter dem Mikroskop eine Menge kleiner, linsenförmiger, dünner und farbloser Kristalle, einzeln oder sternförmig angeordnet (Abb. 7): Empfindlichkeit bis 0,2 γ.

Zusammenfassung.

Eine Reihe neuer kristallchemischer Mikroreaktionen wird beschrieben, und zwar für Ni(II), Bi(III) und Sb(III), Cu(II) und Co (II), Sn(IV), Tl(I), SeO_3''. Es handelt sich dabei teilweise um die Umkehrung solcher Reaktionen, die vom Verfasser oder anderen Autoren schon früher angegeben wurden.

Résumé *(W).*

On décrit une série de nouvelles réactions microcristallines, notamment pour Ni(II), Bi(III) et Sb(III), Cu(II) et Co(II), Sn(IV), Tl(I), SeO_3''. Il s'agit, en partie, d'un changement de certaines réactions qui ont été précédemment données par le rédacteur de cet article ou d'autres auteurs.

Aus dem „Instituto de Investigaciones Microquímicas" de la Universidad Nacional del Litoral, Rosario, Argentinien. Vorstand: Dr. *A. Martini*.

Über einige neue, für die mikrochemische Mineralanalyse verwendbare Acridinkomplexe.

Von

A. Martini.

Mit 7 Abbildungen.

(Eingelangt am 15. August 1941.)

Als Ergänzung, Revision und Erweiterung einer Arbeit, die ich vor etwa einem Jahrzehnt[1] veröffentlichte, übergab im Jahre 1938 Herr Dr. *A. Langer*, Universität Brünn, dieser Zeitschrift eine Veröffentlichung über „Acridinkomplexe in der Mikroanalyse",[2] in der der genannte Verfasser sich vornahm, auf experimentellem Wege einerseits die Reaktionsempfindlichkeiten und die Strukturformeln der kristallisierten Verbindungen festzustellen, die, wie ich gefunden hatte, sich mit Acridin und Ammoniumrhodanid bilden, wenn diese Reagenzien auf Salze des Kupfers, dreiwertigen Eisens, Kobalts und Zinks wirken, und anderseits zu ermitteln, ob auch andere Ionen in Gegenwart der erwähnten Substanzen die Bildung von mikrokristallinen Komplexen hervorrufen. Hinsichtlich des ersten Teiles der in Rede stehenden Arbeit fand *Langer* folgende Empfindlichkeitsgrenzen: für das Kation Cu(II) 5 γ; für Zn 0,01 γ: für Co 5 γ; für Fe(III) keine mögliche zahlenmäßige Angabe, er beobachtete aber bei diesem, daß die Empfindlichkeit der Kristallreaktion um vieles geringer ist als die der Färbung. Betreffs der in meiner Arbeit angeführten Formeln, die ich als wahrscheinliche Grundlage für die Zusammensetzung derartiger Verbindungen angab, fand derselbe Verfasser auf Grund seines analytisch-experimentellen Studiums, daß die des Kobalts und Zinks mit den meinen übereinstimmen — $Co(SCN)_4H_2(C_{13}H_9N)_2$ und $Zn(SCN)_4H_2(C_{13}H_9N)_2$ —, während die des Kupfers $Cu(SCN)_2H(C_{13}H_9N)$ und die des Eisens $Fe(SCN)_6H_3(C_{13}H_9N)_3$ ist.

Durch weitere Untersuchungen, die den zweiten Teil der *Langer*schen

[1] *A. Martini*, Mikrochem. **8**, 144 (1930).
[2] *A. Langer*, Mikrochem. **25**, 71 (1938).

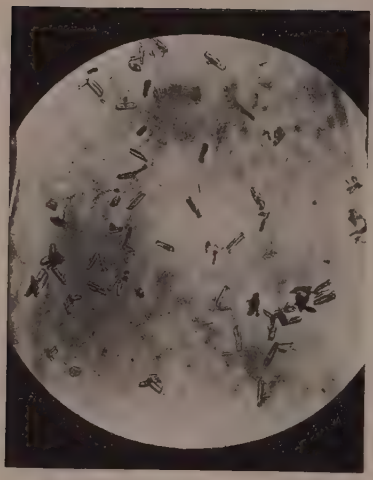

Abb. 1.

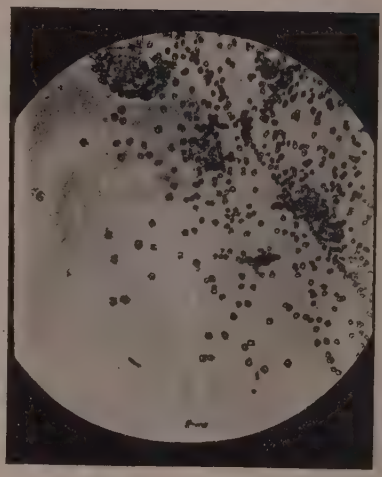

Abb. 2.

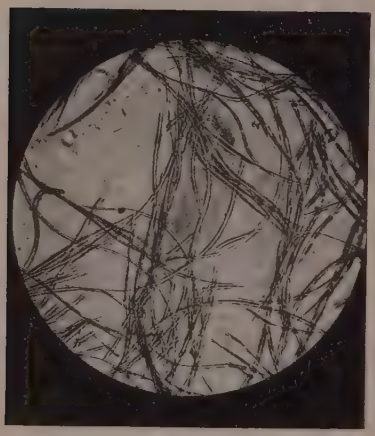

Abb. 3.

Abb. 4.

Arbeit darstellen, ergab sich, daß andere Ionen, wie z. B. $Cd^{\cdot\cdot}$, $Hg^{\cdot\cdot}$, $Bi^{\cdot\cdot\cdot}$, $UO_2^{\cdot\cdot}$, CrO_4'', Cr_2O_7'', $Fe(CN)_6''''$ und $Fe(CN)_6'''$ und auch SO_3'' ebenfalls kristallisierte Komplexe mit Acridin bilden, sich aber im allgemeinen wegen ihrer allen eigentümlichen Gelbfärbung nicht für die mikrochemische Erkennung jedes einzelnen Kations eignen, selbst wenn man die allerdings schwer zu beurteilenden Farbtonunterschiede

mit in Rücksicht ziehen wollte. Als ich die oben erwähnten Acridinkomplexe auf Grundlage der in der *Langer*schen Arbeit enthaltenen Angaben einer erneuten Prüfung unterzog, fand ich, daß sich die Empfindlichkeit der Reaktionen des Kupfers und des Eisens bis 0,1 γ erhöhen läßt, wenn man die Versuchstechnik folgendermaßen ändert: Über einer Alkoholflamme bringt man auf einem mit einer Pinzette gehaltenen Objektträger einen Tropfen der zu untersuchenden Lösung zum völligen Eintrocknen. Dem nachfolgend abgekühlten Rückstand fügt man einen

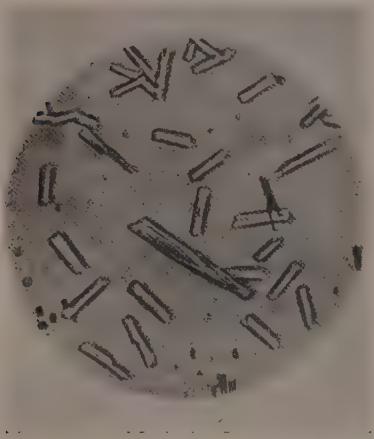

Abb. 5.

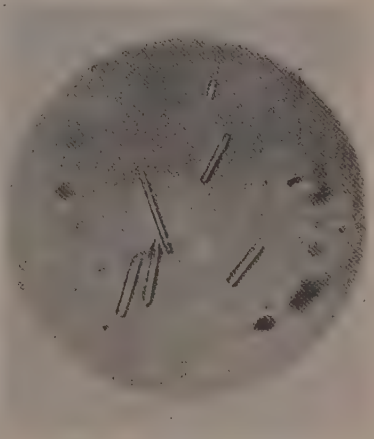

Abb. 6.

Tropfen reinster flüssiger Vaseline zu und gibt auf das so vorbereitete Präparat zuerst einen Mikrotropfen einer 5%igen Lösung von Kaliumrhodanid und dann einen anderen einer 1%igen Lösung von Acridinhydrochlorid. Nach Auflegen des Deckglases zeigt die mikroskopische Betrachtung die bekannten, für Kupfer- und Eisensalze charakteristischen braunen und roten Kristalle. Weitere Versuche mit Nickel- und Indiumsalzen gaben bei Anwendung gleicher Technik für die ersteren grünlichblaue Kristalle, die denen des Kations Co (Abb. 1) ähnlich waren, nur mit dem Unterschied, daß nach kurzer Zeit kurze braune Prismen erscheinen, die nach ihren im Polarisationsmikroskop ermittelten optischen Eigenschaften zum triklinen System gehören, und für die Salze des zweiten Metalles leicht gelbrosa gefärbte Prismen desselben Kristallsystems (Abb. 2). Auch die Goldsalze reagieren unmittelbar mit Acridinlösungen. Auf einem Objektträger ließ ich auf einen Mikrotropfen einer Gold(III)-chloridlösung (1:1000) einen anderen einer 1%igen Acridinlösung einwirken. Nach Auflegen des Deckglases zeigt der sich bildende gelbe

Niederschlag unter dem Mikroskop längliche, an den Enden zugespitzte gelbe Kristalle, die mehr oder weniger gekrümmt und im allgemeinen zu Garben gruppiert sind (Abb. 3). Wenn man nach Bildung dieser Kristalle einen Tropfen einer Lösung von Zinn(II)-chlorid hinzufügt, sieht man, daß sie sofort dunkelviolette Färbung annehmen und daß in jedem einzelnen punktförmiger Zerfall eintritt (topochemische Reaktion) (Abb. 4). Diese zweite Reaktion macht die erste zu einer spezifischen. Die Höchstempfindlichkeit reicht bis 0,1 γ. Unter gleichen Bedingungen bilden auch die Platinsalze typische Kristalle (Abb. 5); ebenso verhalten sich Iridium (Abb. 6) und Palladium (Abb. 7); dagegen geben Rhodiumsalze einen amorphen Niederschlag. Die Empfindlichkeit ist die gleiche wie bei den Goldsalzen, aber betreffs ihrer Anwendung in der Mikroanalyse gelten die von *Langer* gemachten Beobachtungen über die Ionen, die mit Acridin gelbe Komplexe geben, die er eingehend studiert hat. In ähnlichen Fällen empfiehlt sich der Gebrauch anderer Kontrollreaktionen, um mit Sicherheit die entsprechende Unterscheidung zu ermöglichen.

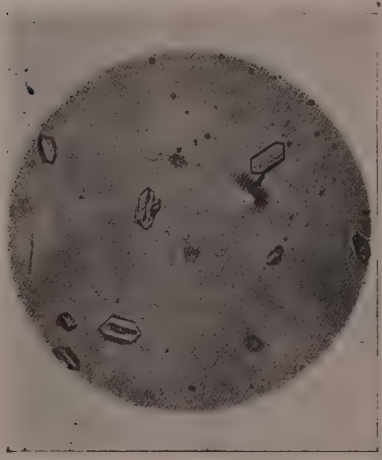

Abb. 7.

Zusammenfassung.

In Ergänzung einer früheren Veröffentlichung des Verfassers sowie einer späteren Arbeit von *A. Langer* über die Anwendung der Acridinkomplexe für mikrochemische Nachweisreaktionen einzelner Kationen und Anionen werden weitere Beobachtungen mitgeteilt, die unter anderem den Nachweis einiger Edelmetall-Ionen zum Gegenstand haben.

Résumé *(W)*.

L'auteur donne de nouvelles observations sur le complexe acridine utilisé pour des identifications microchimiques de quelques cations et anions. Il le fait en complément d'une publication antérieure et d'un travail plus récent d'*A. Langer*. Entre autres, il est question de l'identification de quelques ions de métaux précieux.

Aus dem Metallwerklaboratorium der A. G. „Nordiske Kabel- og Traadfabriker", Koebenhavn.

Die Bestimmung von kleinen Mengen Kupfer durch rhodanometrische Mikrotitration.

Von

S. Kühnel Hagen und R. I. Knutzen.

Mit 3 Abbildungen.

(Eingelangt am 19. Dezember 1941.)

Die jodometrische Kupferbestimmungsmethode von *de Haën*[1] hat im Laufe der Zeit sehr viele Verbesserungen und Abänderungen erfahren. Der eine von uns[2] hat nunmehr durch Kombination verschiedener Vorschläge und einige neue Kunstgriffe diese Methode in der Weise abgeändert, daß das Kupfer mittels Thiosulfats in stark salpetersaurer Lösung titriert werden kann. Man umgeht dabei die zeitraubenden Einengungen und das kostspielige Kaliumjodid wird größtenteils durch Rhodanid ersetzt. Die Stickoxyde werden durch Zusatz von Harnstoff[3] beseitigt, außerdem wird die Reaktion durch Zugabe von Bleisalz beschleunigt. Dieses Verfahren liefert bei Makrobestimmungen sehr genaue Ergebnisse (der mittlere Fehler der Einzelbestimmungen ist kleiner als 0,1 % relativ) und übertrifft hinsichtlich Genauigkeit wohl die elektrolytische Methode. Dazu kommt, daß der Zeitaufwand nur ganz gering ist. Eine vollständige Bestimmung von Kupfer z. B. in Messing oder Bronze ist in 5 bis 6 Minuten beendigt.

Nur durch sehr wenige Stoffe wird die Bestimmung gestört. Salzsäure muß allerdings vollständig abwesend sein, Salpetersäure und Schwefelsäure stören dagegen nicht, was besonders wertvoll ist, wenn die Probe mit diesen beiden Säuren aufgeschlossen worden ist, wie es bei Untersuchungen organischen Probematerials häufig der Fall ist. Über den Einfluß von Eisen und Zinn ist früher berichtet worden.[4] Das

[1] *E. de Haën*, Liebigs Ann. Chem. **91**, 237 (1854).

[2] *S. Kühnel Hagen*, Z. analyt. Chem. **117**, 26 (1939).

[3] *H. Koelsch*, Chemiker-Ztg. **37**, 753 (1913). — *L. O. Hill*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **8**, 200 (1936).

[4] *S. Kühnel Hagen* und *E. Salomonsen*, Z. analyt. Chem. **122**, 344 (1941).

häufig anwesende Fe(III)-Ion läßt sich durch Zugabe von Natriumpyrophosphat[1] maskieren. Über die Geschwindigkeit bei der Ausführung von Serienanalysen findet man Näheres in der zitierten Arbeit.[2]

Diese Methoden haben wir jetzt auch auf die Bestimmung mittlerer und sehr kleiner Kupfermengen auszudehnen versucht.

1. Halbmikrobestimmungen.

Bei der Bestimmung von Kupfermengen bis zu einer unteren Grenze von etwa 5 mg gestaltet sich das Verfahren im wesentlichen wie bei den Makrotitrationen. Nur muß man Sorge tragen, daß die zu titrierende Lösung keinen Sauerstoff enthält. Infolgedessen muß auch unter Sauerstoffausschluß titriert werden.

Abb. 1.

Der Titrationsbecher.

Die Lösungen werden in den Titrierbecher, der in Abb. 1 abgebildet ist, gebracht. Durch das eingeschmolzene und zum Boden des Bechers reichende Rohr wird Kohlendioxyd eingeleitet.

Der Kohlendioxydstrom.

Der Kohlendioxydstrom, der zugleich für die Durchmischung sorgt, muß unmittelbar nach der Zugabe des Rhodanidreagens sehr langsam sein, damit kein freies Jod entfernt wird. Ein Strom von etwa 30 bis 40 Blasen je Minute genügt. Später, wenn die Jodkonzentration während der Titration genügend klein geworden ist, kann man den Strom auf 90 bis 100 Blasen steigern (etwa 7 ml CO_2 je Minute), um eine bessere Durchmischung zu erzielen.

Das Kohlendioxyd wurde einem Kippapparat entnommen, der mit Marmor und ausgekochter halbkonzentrierter Salzsäure beschickt war. Der Gasstrom wurde durch eine Waschflasche mit Wasser und ein Wattefilter zum Titrationsgefäß geleitet.

Der Marmor wurde von Luft befreit, indem wir ihn im Vakuum unter Wasser einige Tage stehen ließen.[3]

Büretten.

Bei den Titrationen wurden anfangs für weniger als 1 ml Maßflüssigkeit hahnlose Büretten verwendet, die mit einer „Record"-Spritze verbunden

[1] *A. D. Mitchell* und *A. M. Ward*, Modern Methods in Quantitative Analysis. London 1932. S. 67.

[2] Siehe Fußnote 4 auf Seite 205.

[3] Siehe z. B. *F. Pregl-H. Roth*, Die quantitative organische Mikroanalyse. 4. Aufl. Berlin 1935. S. 89. *Pregl* führt die Luftverdrängung durch Anätzen

waren. Die Kolbenstange der Spritze war als Schraube ausgeführt, die in eine Mutter im Deckel paßte. Die Dosierung war auf diese Weise sehr bequem ausführbar. Der Übelstand, daß das große Luftvolumen selbst bei kleinen Temperaturschwankungen Veranlassung zu Fehlern geben konnte, wurde größtenteils dadurch aufgehoben, daß man die Spritze einfach mit Filtrierpapier isolierte.

Später zeigte es sich, daß man bei Verwendung von einwandfreien Hahnbüretten auch mit wenig Übung die gleiche Dosierungsgenauigkeit (etwa 0,001 ml) erreichen konnte, weshalb schließlich nur 5 ml fassende Hahnbüretten mit einer Teilung in 0,01 ml verwendet wurden.

Die Auslaufspitze, die während der Titration 1 bis 2 cm tief in die Flüssigkeit eintauchte, war zu einer dünnen Kapillare ausgezogen (Auslaufzeit bei voll geöffnetem Hahn 3 Minuten). Die Ablesungen wurden mit Lupe vorgenommen. Die Auffüllung der Bürette geschieht durch Ansaugen.

Reagenzien und Lösungen.

1. *Natriumthiosulfat* etwa $^1/_{10}$ n. Um die Lösung haltbar zu machen, versetzt man sie je Liter mit 0,5 g Na_2CO_3.

2. *Konzentrierte Salpetersäure* in Tropfflasche.

3. *Lösung 1.* In 100 ml Wasser werden 10 g Harnstoff und 0,2 g Bleinitrat unter Zugabe von sehr wenig Salpetersäure gelöst. Diese Lösung wird mit 100 ml gesättigter Natriumpyrophosphatlösung vermischt.

4. *Lösung 2.* 16 g Kaliumrhodanid und 1,6 g Kaliumjodid werden in 60 ml Wasser gelöst und dann mit 40 ml 1%iger Stärkelösung vermischt. Die Lösung wird in einer Flasche aus braunem Glas aufbewahrt.

Für die Herstellung aller Lösungen verwendet man doppelt destilliertes und ausgekochtes Wasser.

Ausführung der Titration.

Die neutrale Probelösung, die wohl Sulfate oder Nitrate, aber keine Chloride enthalten darf, wird in das Titrationsgefäß gebracht und mit Wasser auf 5 ml verdünnt. Es werden dann 10 Tropfen konz. Salpetersäure (etwa 0,5 ml) und 1 ml der Lösung 1 zugegeben, worauf die Lösung im Kohlendioxydstrom 5 bis 10 Minuten lang entlüftet wird. Dann wird der Kohlendioxydstrom auf 30 bis 40 Blasen je Minute eingestellt und 1 ml der Lösung 2 zugefügt. Man gibt nun Thiosulfat hinzu, bis die Farbe nur noch ganz schwach blau ist. Nach weiterem Entlüften während 5 Minuten wird Thiosulfat bis zum Farbumschlag zugesetzt.

Während dieser letzten Zugabe von Thiosulfat kann man ohne Bedenken die Geschwindigkeit des Kohlendioxydstromes bis auf 80 bis

---

mit Salzsäure, Auskochen mit Wasser und etwa einstündiges Evakuieren unter Calciumchloridlösung aus.

100 Blasen je Minute (etwa 7 ml CO_2 je Minute) steigern, um eine bessere Durchmischung zu erzielen. Die Farbe geht dabei oft von Blau in schwach Rosa mit gelbem Stich über. Man läßt wieder 5 Minuten stehen und verfährt wie angegeben. Wenn die blaue Farbe innerhalb 10 Minuten nicht zurückkehrt, ist die Titration beendet. Eine Titration dauert etwa 10 bis 15 Minuten. Man kann eine genau austitrierte Lösung stundenlang unter Durchleiten von Kohlendioxyd stehen lassen, ohne daß die blaue Farbe wieder zurückkehrt.

Versuchsergebnisse.

Einige Versuchsergebnisse seien hier mitgeteilt, um die Genauigkeit der Methode zu beleuchten.

Die verwendete Thiosulfatlösung wurde mittels einer Lösung von 161,41 mg Cu makrochemisch eingestellt.[1] Die Verbrauchszahlen waren 19,94, 19,94, 19,93, 19,95, 19,96 ml, im Mittel also 19,944 ml, und somit ergab sich für den Titer der Wert 8,093 mg Cu/ml Thiosulfat.

Tabelle I.
a) Bestimmung einer Lösung, die **32,12 mg Cu/5 ml** enthält.

Verbrauch an $Na_2S_2O_3$ in ml	mg Cu gefunden	Verbrauch an $Na_2S_2O_3$ in ml	mg Cu gefunden
3,972	32,15	3,972	32,15
3,968	32,11	3,972	32,15
3,970	32,13	3,967	32,11
3,968	32,11	3,968	32,11
3,971	32,14	3,970	32,13

Im Mittel gefunden: **32,13 mg Cu.**

Die Abweichungen der einzelnen Bestimmungen vom Sollwert sind durchwegs kleiner als 0,1%.

Tabelle II.
b) Bestimmung einer Lösung, die **8,03 mg Cu/5 ml** enthält.

Verbrauch an $Na_2S_2O_3$ in ml	mg Cu gefunden	Verbrauch an $Na_2S_2O_3$ in ml	mg Cu gefunden
0,990	8,01	0,992	8,03
0,990	8,01	0,990	8,01
0,990	8,01	0,993	8,04
0,991	8,02	0,989	8,01
0,990	8,01	0,991	8,02

[1] *S. Kühnel Hagen*, a. a. O.

Im Mittel gefunden: **8,02 mg Cu.**

Bemerkungen: Die Konzentration an freier Salpetersäure ist hier etwa 1 n, kann aber in ziemlich weiten Grenzen schwanken. Allerdings darf sie nicht zu klein gewählt werden, weil dann die Reaktion zu langsam verläuft.

Man kann bei diesen Titrationen den Endpunkt auch ohne Vergleichsflüssigkeit mit sehr wenig Übung leicht erkennen. Übrigens kann man auch als Vergleichsflüssigkeit eine austitrierte Lösung verwenden.

Besonders ist zu beachten, daß man zu Anfang der Titration nicht zu stark durchlüften darf.

2. Mikrobestimmungen.

Bei unseren Versuchen, die zu bestimmenden Kupfermengen durch Titration mit $^1/_{100}$ n-Thiosulfatlösung noch weiter zu verkleinern, stießen wir jedoch auf Schwierigkeiten. Schon die Bestimmung von wenigen Milligramm Kupfer dauert ziemlich lange, weil die Reaktionsgeschwindigkeit, die offenbar auch vom Kupfer selbst beschleunigt wird, sehr gering ist. Bei den Versuchen, einige Zehntelmilligramm zu bestimmen, scheiterte unser Bemühen an der Tatsache, daß eine solche Titration mehrere Stunden dauern würde. Wir versuchten dann, auf die ursprüngliche Methode zurückzugreifen, bei der nur Kaliumjodid verwendet wird. Bei Verwendung einer verhältnismäßig kleinen Jodid-Ionenkonzentration war die Reaktionsgeschwindigkeit auch hier zu gering und bei größeren Konzentrationen trat offenbar Oxydation des Jodid-Ions durch die ziemlich starke Salpetersäure und vermutlich auch durch sehr kleine Mengen von Sauerstoff, besonders bei der Einwirkung von Licht,[1] ein.

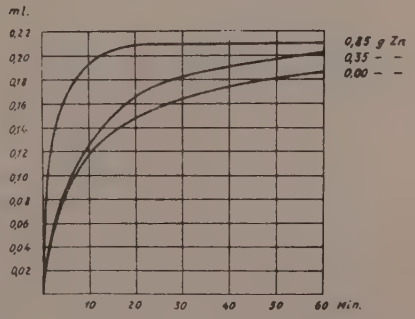

Abb. 2.

Es zeigte sich aber, daß die Reaktion bedeutend beschleunigt wurde, wenn man sie in konzentrierten Lösungen gewisser Salze verlaufen ließ. Als gut geeignet erwies sich eine Lösung von Zinknitrat.

Aus Abb. 2 geht die Wirkung des Zinknitratzusatzes deutlich hervor. Bei jedem Versuch wurden 162 γ Cu in bestimmten Zeiten mit $^1/_{100}$ n-$Na_2S_2O_3$-Lösung titriert, und zwar so, daß die Versuche bei An-

[1] Vgl. hierzu *S. Kühnel Hagen*, Z. analyt. Chem. **95**, 414 (1934): Über jodometrische Mikrobestimmungen von JO_3' und Cr_2O_7'' in kleinen Konzentrationen.

wesenheit von 0 g Zn, 0,35 g Zn und 0,85 g Zn (als Zinknitrat) ausgeführt wurden. Man sieht, daß bei genügendem Zinkgehalt die Reaktion schon nach 20 bis 30 Minuten beendet ist.

In Abb. 3 sind ähnliche Versuche bei Zusatz von Kalium-, Zink- und Aluminiumnitrat wiedergegeben. Auch die Anwesenheit von Aluminium-Ionen ruft eine Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit hervor, die Gegenwart von Kaliumnitrat dagegen nicht. Der ziemlich große Unterschied zwischen der Lage der Zinkkurve und der der Aluminiumkurve rührt von den verschiedenen Mengen an Verunreinigungen (Kupfer) in den verwendeten Lösungen von Zinknitrat und Aluminiumnitrat her.

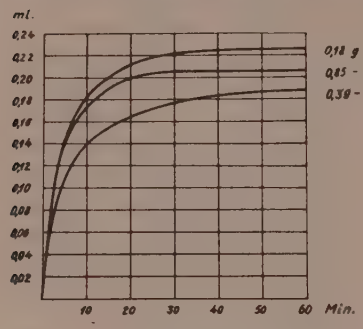

Abb. 3.

Wie aus den Abbildungen 2 und 3 hervorgeht, sind die Reaktionen jedenfalls nach 40 Minuten beendet. Das gilt jedoch nur für Kupfermengen von mehr als 0,1 mg. Bei kleineren Mengen dauert eine Titration auch bei Verwendung großer Mengen Zinknitrat noch ziemlich lange. Die später zu erwähnende Blindwertbestimmung (etwa 9 γ Cu) erfordert z. B. ungefähr 2 Stunden.

Das Vorliegen sehr kleiner Kupfermengen erkennt man daran, daß die Blaufärbung der Lösung nicht sogleich nach Zugabe der Reagenslösung 2, sondern mehr oder weniger verspätet eintritt. Bei den erwähnten Blindwertbestimmungen der Reagenzien dauerte es etwa 1 Stunde, ehe sich eine wahrnehmbare Blaufärbung zeigte. Wenn aber erst eine Blaufärbung vorhanden ist, wenn sich also freies Jod gebildet hat, verläuft die Reaktion viel schneller. Diese Tatsache ist übrigens schon früher auch bei der jodometrischen Bestimmung von JO_3' und Cr_2O_7'' beobachtet worden.[2]

Bei der Bestimmung sehr kleiner Kupfermengen, bei denen ein Verlust an Jod nicht zu befürchten ist, weil der Jodpartialdruck selbstverständlich hier nur ganz verschwindend sein kann, darf man kein Thiosulfat zugeben, bevor nicht die ganze Reaktion zu Ende verlaufen ist; auch darf man die Reaktion nicht als beendet betrachten, wenn die Lösung bei langsamem Kohlendioxydstrom nach der letzten Zugabe von Thiosulfat nicht wenigstens eine Stunde ohne „nachzubläuen" gestanden hat. „Nachbläuungen", wie sie bei der Verwendung von viel Jodid

[2] *S. Kühnel Hagen*, Z. analyt. Chem. **95**, 414 (1934).

eintreten können, sind hier nicht zu befürchten. Auch bei zweistündigem Stehen im Kohlendioxydstrom im hellen zerstreuten Tageslicht (bei Verwendung von Titriergefäßen aus Pyrexglas) traten keine Nachbläuungen auf, wenn das Kupfer einmal austitriert war.

Man kann auf die angedeutete Weise sehr gut minimale Kupfermengen titrieren. Bei der Bestimmung des Blindwertes der verwendeten Reagenzien (besonders die Zinknitratlösung enthielt bedeutende Mengen Kupfer) wurden z. B. in sieben Titrationen mit $^1/_{100}$ n-Thiosulfat 9,6, 8,0, 6,4, 6,4, 6,4, 6,4, 8,8 γ, im Mittel also 7,4 γ Cu gefunden. Dieser Befund stimmt ziemlich gut mit der Blindwertbestimmung nach der später zu erwähnenden Methode überein. Wir haben indessen dieses Verfahren aufgegeben, und zwar erstens wegen des großen Zeitbedarfes, und zweitens, weil bestimmte Titrationsbedingungen sehr genau eingehalten werden müssen, um gute Resultate zu erhalten.

Das endgültige Verfahren beruht jetzt darauf, daß, wie schon früher besprochen, die Titration bei Anwesenheit größerer Kupfermengen sehr viel schneller verläuft als bei kleineren. Bei Bestimmung von weniger als 1 mg Kupfer wurde deshalb die Kupfermenge durch Zusatz von etwa 1 mg Kupfer ergänzt und das Gesamtkupfer, das also zwischen 1 mg und 2 mg liegt, mit $^1/_{100}$ n-Thiosulfatlösung bei Anwesenheit von etwa 1 g Zink als Zinknitrat titriert. Die Titration dauerte jetzt nur 5 bis 10 Minuten. Hierbei ist zu beachten, daß die zugefügte Kupfermenge ganz genau (auf etwa 0,05%) bekannt sein muß. Eine Kupfernitratlösung, die auf etwa 0,02% genau eingestellt ist, kann leicht aus reinstem Elektrolytkupfer bereitet werden, wenn man die Verunreinigungen des Kupfers z. B. spektrographisch ermittelt. Aber auch die Dosierung gelingt auf etwa 0,03 bis 0,04% genau bei Verwendung einer 1 ml fassenden Auslaufpipette, wenn die Auslaufzeit genügend groß ist, wenn man den „Nachlauf" während genau 30 Sekunden berücksichtigt und für eine

Tabelle III.

I		II	
ml	ml	ml	ml
1,0042	1,0043	1,0046	1,0036
1,0043	1,0043	1,0045	1,0047
1,0044	1,0040	1,0042	1,0039
1,0035	1,0045	1,0046	1,0047
1,0035	1,0043	1,0041	1,0041
Im Mittel: 1,0041		Im Mittel: 1,0043	
Mittlere Streuung: $3{,}5 \cdot 10^{-4}$ ml		Mittlere Streuung: $3{,}6 \cdot 10^{-4}$ ml	

wohldefinierte Temperatur der Lösung (auf etwa 2° genau) sorgt. Auch die Temperatur der Titerlösung darf nicht mehr als um 2° C schwanken.

Die Auslaufzeit der benützten Pipette[1] war 7 Sekunden bei einem Indexrohr von 1,7 mm lichter Weite. Die Nachlaufzeiten wurden mit der Stoppuhr genau ermittelt (30 Sekunden). Diese Pipette wurde von zwei verschiedenen Analytikern mit Wasser unter Verwendung von sehr enghalsigen 50-ml-Meßkolben ausgewogen. Die Ergebnisse gehen aus Tabelle III hervor.

Auf die unten näher beschriebene Weise wurden fünf verschiedene Mengen Kupfer zwischen 0,4 mg und 2,5 mg bestimmt; außerdem wurden der Blindwert der Reagenzien und der Titer der Thiosulfatlösung ermittelt. Die Ergebnisse sind in Tabelle IV enthalten.

Tabelle IV.

I Sollwert; mg Cu + 0,0005 mg	II Verbrauch an $^1/_{100}$ n-$Na_2S_2O_3$ in ml	III Cu gefunden in mg	IV Δ (I—III) in γ
0,3882	0,493	0,387	+ 1
	0,494	0,388	± 0
	0,495	0,389	— 1
	0,493	0,387	+ 1
0,9727	1,221	0,971	+ 2
	1,221	0,971	+ 2
	1,223	0,973	± 0
	1,221	0,971	+ 2
1,6181	2,028	1,619	— 1
	2,030	1,621	— 3
	2,029	1,620	— 2
	2,028	1,619	— 1
1,9469	2,437	1,947	± 0
	2,435	1,946	+ 1
	2,437	1,947	± 0
	2,435	1,946	+ 1
2,5880	3,235	2,588	± 0
	3,233	2,586	+ 2
	3,235	2,588	± 0
	3,234	2,587	+ 1

Wenn die Titration möglich sein soll, muß eine lineare Abhängigkeit zwischen dem Verbrauch an Thiosulfatlösung und der Kupfermenge bestehen. Die Ergebnisse in Spalte I und II müssen sich also durch eine Funktion der Form:

$$y = a + bx$$

[1] Fabrikat Greiner & Friedrichs (durch Struers, Koebenhavn).

verknüpfen lassen. Hier bedeutet y die verwendete Kupfermenge in Milligramm (Spalte I), x ist der Verbrauch an Thiosulfat in Millilitern (Spalte II), a der Blindwert der benützten Reagenzien in Milligramm Cu ausgedrückt und b bedeutet den Titer der Thiosulfatlösung in Milligramm Cu je Milliliter Thiosulfat.

Für die Bestimmung der Konstanten a und b stehen somit 20 Gleichungen zur Verfügung. Es wurden jedoch nur die letzten 16 Wertepaare hierzu benützt, weil die Erkennung des Titrationsendpunktes bei den geringen Kupfermengen der ersten Gruppe etwas unsicherer erschien als bei den übrigen Bestimmungen.

Durch Benützung der Methode der kleinsten Quadrate erhält die allgemeine Funktion folgende Form:

$$y = -0{,}0087 + 0{,}8027 \cdot x.$$

Den Blindwert ermittelt man also hier zu 8,7 γ Cu, was recht gut mit dem früher durch direkte Titration gefundenen Wert von 7,4 γ übereinstimmt.

Der Titer der Thiosulfatlösung ist 0,8027 mg Cu je Milliliter. 6 Wochen früher wurde der Titer zu 0,8055 mg Cu je Milliliter gefunden. Diese Thiosulfatlösung ist also nicht absolut haltbar, hat sich aber anderseits nur sehr wenig geändert (um 0,35% in 6 Wochen). Jedenfalls muß man den Titer der Lösung häufig kontrollieren, bis man sich über ihre Haltbarkeit eine Vorstellung machen kann.

Übrigens zeigte es sich mehrmals, daß die Haltbarkeit dieser Lösungen sehr schwanken kann. Sie hängt vor allem von der Reinheit der Reagenzien und des verwendeten Wassers ab, aber auch die Art und die Oberfläche des Gefäßes spielen hier wohl eine Rolle. Bei *J. Mika*[1] findet man einige Angaben über $^1/_{100}$ n-Thiosulfatlösungen und mehrere Literaturhinweise. Dieser Verfasser empfiehlt als Stabilisator Amylalkohol, gibt aber gleichzeitig an, daß dies zu Fehlern führen kann. Wir haben deshalb mit Natriumcarbonat zu stabilisieren versucht.

In der oben gefundenen Gleichung sind nun die Werte von Spalte II für x eingesetzt; man findet dann die in Spalte III angegebenen Kupfermengen. Die Werte der Spalte IV geben endlich die Differenzen zwischen dem Sollwert und den gefundenen Werten an. Hieraus berechnet sich der mittlere Fehler (67% Fehler) der Einzelbestimmung zu 1,5 γ Cu. Die einseitige Lage der Werte der einzelnen Gruppen rührt vermutlich von kleinen Temperaturschwankungen her, die in dem zur Verfügung stehenden Raum nicht ganz ausgeschaltet werden konnten.

Die angeführten Versuche bestätigen also, daß man auf die beschriebene Weise sehr schnell und genau kleine Kupfermengen zu bestimmen vermag.

[1] *J. Mika*, Die exakten Methoden der Mikromaßanalyse. Stuttgart 1939. S. 158. — *C. Mayr* und *E. Kerschbaum*, Z. analyt. Chem. **73**, 321 (1928).

10 γ Cu können z. B. in etwa einer halben Stunde mit einer relativen Genauigkeit von 15 bis 20% bestimmt werden, wenn die erforderlichen Lösungen vorhanden sind und der Titer des Thiosulfats bekannt ist.

Stabilität des Verfahrens.

Um die Empfindlichkeit des Verfahrens gegenüber Schwankungen der Titrationsbedingungen zu untersuchen, wurde der Einfluß von wechselndem Titrationsvolumen, Salpetersäure- und Zinkgehalt näher studiert.

Titrationsvolumen. Bei der Bestimmung von 1 mg Gesamtkupfer kann das Titrationsvolumen — d. h. das Volumen zu Anfang der Titration — willkürlich zwischen 5 und 8 ml gewählt werden.

Säurekonzentration. Bei einem Titrationsvolumen von 7 ml wurden verschiedene Zusätze von Salpetersäure versucht. Die Konzentration an freier Salpetersäure kann zwischen 0,5 n und 1 n beliebig gewählt werden (5 bis 10 Tropfen konz. Salpetersäure). Bei einer Konzentration von 1,5 n an freier Salpetersäure fallen die Bestimmungen um etwa 2 γ zu hoch aus. Bei noch höheren Säurekonzentrationen schwanken die Ergebnisse bedeutend.

Die zulässige Konzentration an freier Salpetersäure liegt also zwischen 0,5 n (5 Tropfen) und 1,2 n (12 Tropfen).

Zinkgehalt. Bei kleinen Zinkgehalten verläuft die Reaktion langsam. Mit 0,4 g Zink dauert sie eine Viertelstunde und bei großen Konzentrationen ist die Titration überhaupt nicht durchführbar. Für ein Titrationsvolumen von 7 ml wählt man den Zinkgehalt zwischen 0,7 und 0,9 g.

Im folgenden wird die Ausführung der Bestimmung von Kupfermengen *unter 1 mg* beschrieben.

Reagenzien und Lösungen.

1. *Natriumthiosulfatlösung.* $^1/_{100}$ normal. Die Lösung stellt man durch Verdünnen einer gealterten $^1/_{10}$ n-Natriumthiosulfatlösung mit doppelt destilliertem Wasser, das 0,5 g Na_2CO_3 im Liter enthält, her.

2. *Konzentrierte Salpetersäure* in einer Tropfflasche.

3. *Reagenslösung 1.* Harnstoff-Pyrophosphatlösung. Die Lösung wird, wie bei dem Halbmikroverfahren angegeben, bereitet.

4. *Reagenslösung 2.* Rhodanid-Jodid-Stärkelösung. Die Lösung wird, wie bei dem Halbmikroverfahren angegeben, vorbereitet und aufbewahrt. Um den Sauerstoff zu entfernen, wird durch die Lösung 2 Stunden lang Kohlendioxyd geleitet.

5. *Standardkupferlösung.* 1 mg Cu je Milliliter. Etwa 1 g Kupferspäne aus reinstem Kupfer werden auf 0,1 mg genau abgewogen und in 15 ml konz. Salpetersäure und 15 ml doppelt destilliertem Wasser vorsichtig gelöst. Man fügt etwa 100 ml doppelt destilliertes Wasser

zu und kocht die Lösung aus. Nach Abkühlen wird im Meßkolben auf 1000 ml verdünnt (22° C). Gegebenenfalls werden Korrekturen für den Kolbeninhalt und die Verunreinigungen des Kupfers eingeführt. Der Kupfergehalt der Lösung muß bei Zimmertemperatur (22° C) auf 0,02% genau bekannt sein.

6. *Zinknitratlösung.* 250 g reinstes Zinkoxyd werden in möglichst wenig Salpetersäure (etwa 425 ml konz. HNO_3) gelöst und auf 1 l verdünnt.

Apparatur.

Die Apparatur und die Kohlendioxyderzeugung wurden schon anläßlich des Halbmikroverfahrens besprochen.

Ausführung der Titration (bei Mengen unter 1 mg Kupfer).

Die zu titrierende Lösung wird ins Titrationsgefäß gebracht und sofern das Volumen mehr als 2 ml beträgt, unter Verwendung eines Mikrobrenners und unter langsamem Durchleiten von Kohlendioxyd im Titrationsgefäß eingeengt. Wenn man den oberen Teil des Gefäßes mit einigen Schichten von Filtrierpapier isoliert, dauert eine Verdampfung von 5 ml etwa 15 bis 20 Minuten. Die Lösung darf keinen größeren Überschuß an freier Säure — gegebenenfalls wird neutralisiert — und vor allem keine Salzsäure enthalten.

Zu der 1 bis 2 ml betragenden Probelösung gibt man 4,00 ml Zinknitratlösung, 10 Tropfen konz. Salpetersäure, 1 ml genau abgemessene Standardkupferlösung und 1 ml Reagenslösung 1. Es wird 5 bis 10 Minuten lang Kohlendioxyd durchgeleitet (80 bis 100 Blasen je Minute) und dann der Kohlendioxydstrom auf 30 bis 40 Blasen je Minute eingestellt. Man gibt 1 ml der Reagenslösung 2 zu, stellt die Bürette über dem Titrationsgefäß so ein, daß die kapillare Auslaufspitze etwa 2 cm in die Flüssigkeit eintaucht und läßt Thiosulfat zufließen, bis die blaue Farbe sehr schwach geworden ist. (Farblosigkeit darf *nicht* eintreten.) Wenn die Durchmischung durch den schwachen Kohlendioxydstrom nicht genügt, kann man während der Titration den Strom zeitweise etwas verstärken. Nach 5 Minuten langem Stehen wird bis zur Farblosigkeit titriert. Die blaue Farbe darf auch nach weiteren 5 Minuten nicht wieder auftreten. In diesem Falle wird nochmals bis zur Farblosigkeit titriert und wieder gewartet.

Bestimmung von Titer und Blindwert der Reagenzien.

Auf die oben beschriebene Weise werden 1 ml und 2 ml der genau abgemessenen Standardkupferlösung titriert. Aus der Funktion $y = a + bx$, wobei y den bekannten Gehalt (Milligramm) an Kupfer bedeutet und x der Verbrauch an Thiosulfat (Milliliter) ist, ergibt sich

dann durch Aufstellung zweier Gleichungen der Titer b (Milligramm Cu je Milliliter Thiosulfat) und der Blindwert a (Milligramm Cu).

Kupfermengen *über 1 mg* werden auf dieselbe Weise, jedoch ohne Zugabe von Standardkupferlösung titriert.

Bei Kupfermengen über 3 mg darf man die Mikromethode nicht mehr verwenden, weil dann der Endpunkt unscharf wird. Man benützt hier das Halbmikroverfahren, obwohl dieses bei so kleinen Kupfermengen etwa $^1/_2$ Stunde in Anspruch nimmt.

Zusammenfassung.

Ein früher veröffentlichtes Verfahren für die Titration von Kupfer in stark salpetersaurer Lösung wird für Halbmikromengen (30 bis 40 mg Kupfer) und Mikromengen (weniger als 2 mg Kupfer) ausgearbeitet.

Die Halbmikrotitration läßt sich mit $^1/_{10}$ n-Thiosulfat vornehmen. Grundsätzlich entspricht die Methode dem Makrobestimmungsverfahren, wird aber unter Verwendung einer besonderen Apparatur ausgeführt. Diese Titrationen lassen sich mit einer Genauigkeit von $\pm$ 0,02 mg Cu ausführen und dauern etwa $^1/_4$ Stunde.

Bei den Mikrotitrationen ist die geringe Reaktionsgeschwindigkeit zu berücksichtigen. Man arbeitet deshalb in konzentrierten Zinknitratlösungen und ergänzt bei Kupfermengen unter 1 mg den Kupfergehalt durch Zufügen von etwa 1 mg genau dosiertem Kupfer in Form von Kupfernitratlösung. Die nämliche Kupfernitratlösung wird für die Titerstellung und die Bestimmung des Blindwertes der Reagenslösungen verwendet. Eine Titration dauert etwa $^1/_4$ Stunde. Die Genauigkeit beträgt $\pm$ 2 γ Cu.

Résumé *(W).*

L'auteur étend un procédé, publié antérieurement, pour la titration du cuivre dans une solution fortement nitrique, à des quantités semi-micro (30 à 40 mg de cuivre) et à des quantités micro (moins de 2 mg).

La titration semi-micro peut être faite avec du thiosulfate $^1/_{10}$ normal. Le principe de la méthode correspond à celui du procédé macro, mais il faut utiliser un appareillage spécial. Ces titrations peuvent donner une exactitude de $\pm$ 0,02 mg de cuivre et durent environ $^1/_4$ d'heure.

Lors des titrations micro, il faut tenir compte de la faible vitesse de réaction. On travaille pour cette raison, en solutions de nitrate de zinc concentrées et on complète, lorsqu'il s'agit de quantités de cuivre inférieures à 1 mg, la teneur en cuivre par adjonction d'environ 1 mg de cuivre, dosé exactement, sous forme de solution de nitrate de cuivre. On emploie la même solution de nitrate de cuivre pour l'établissement du titre et pour l'essai à blanc des réactifs. Une titration dure environ $^1/_4$ d'heure. L'exactitude est de $\pm$ 2 γ de cuivre.

Institut für anorganische Chemie der Technischen Hochschule Hannover.

Zur Bestimmung kleinster Mengen Jod in Salzen.*

Von

W. Geilmann und H. Barttlingck.

(Eingelangt am 29. Januar 1942.)

Vor einigen Jahren wies *Friedrich Emich*[1] auf eine von ihm als „Multiplikationsverfahren" bezeichnete Arbeitsmethode zur Bestimmung kleinster, ja unwägbarer Stoffmengen hin, die darauf beruht, „den zu bestimmenden Stoff solchen stöchiometrischen Umwandlungen auszusetzen, die sein Gewicht nach und nach (bis zur entsprechenden Meßbarkeit) erhöhen". Dieses auf den ersten Blick einfache und durchaus erfolgversprechende Verfahren schien für viele Fälle der praktischen Analyse erwünscht und anwendbar, vorausgesetzt, daß die Summierung der unvermeidlichen Fehler, besonders bei mehrfacher Wiederholung, nicht derartig anwächst, daß den Endergebnissen keine Bedeutung mehr zukommt.

Ein geeignetes, praktisch wichtiges Beispiel für die Erprobung des „Multiplikationsverfahrens" schien die Bestimmung kleinster Jodmengen in Kalisalzen zu bieten.

Nach dem Verfahren von *L. Winkler*[2] erfolgt die Jodbestimmung in der Weise, daß durch Behandlung mit einem geeigneten Oxydationsmittel das Jodid in Jodat überführt und letzteres nach Entfernung des Überschusses an Oxydationsmittel durch Zusatz von Jodid und Titration des freigewordenen Jods bestimmt wird. Anstatt eines Jods im ursprünglichen Jodid werden nunmehr 6 Jod titriert und damit schon eine „6fache Multiplikation" erreicht.

Titriert man das freigewordene Jod nicht, sondern schüttelt es aus, reduziert es und unterwirft das Reduktionsprodukt nochmals der Oxy-

---

* Diese Arbeit ist — wie die in den vorausgehenden Heften erschienenen — dem Gedenken an *Friedrich Emich* gewidmet.

[1] *F. Emich*, Mikrochem. **13**, 283 (1933): Einige Bemerkungen über die quantitative Ermittlung sehr kleiner Stoffmengen.

[2] *L. W. Winkler*, Z. angew. Chem. **28**, I 496 (1915).

dation, so muß jetzt das 36fache der ursprünglichen Jodmenge und bei nochmaliger Wiederholung sogar das 216fache zur Bestimmung kommen.

Damit wäre dann ein Verfahren gegeben, um geringste Jodmengen in einer Reihe technisch wichtiger Stoffe, z. B. Kalisalzen usw., zu bestimmen, ohne mit unbequem großen Einwaagen arbeiten zu müssen.

Bereits die ersten Versuche mit wäßrigen, entsprechend verdünnten Kaliumjodidlösungen zeigten, daß bei sorgfältigster Innehaltung der Versuchsbedingungen bei einer nur 36fachen Multiplikation brauchbare Werte erhalten wurden, und daß eine Menge von Fehlerquellen erkannt und ausgeschaltet werden mußten, um das Ziel überhaupt erreichen zu können, 0,5 γ Jod in 100 ccm Wasser auf etwa 0,1 γ genau zu bestimmen.

Außer den zunächst befürchteten Fehlern, Unvollständigkeit der Umsetzung zum Jodat und Umsetzung des letzteren mit Kaliumjodid, Unvollständigkeit der Abtrennung von Jod durch Ausschütteln mit Tetrachlorkohlenstoff, Trennung der wäßrigen Kaliumjodidlösung vom Tetrachlorkohlenstoff und anderen trat hinzu die Wirkung von Licht und Luft, die merkliche Mengen Jod freimachen und die nur restlos durch Ermittlung eines Blindwertes ausgeschaltet werden konnten.

Nach Erkennung und Ausschaltung der Fehlerquellen war es durchaus möglich, zu recht brauchbaren Ergebnissen zu gelangen, wenn durch wiederholte Anwendung des *Winkler*schen Verfahrens der Jodbestimmung das 36fache der Anfangsmenge zur Titration kommt.

Tabelle I. Jodbestimmung in wäßriger Lösung nach dem Multiplikationsverfahren.
36fache Multiplikation.

Angewandtes Jod γ	Titriert γ	Gefundenes Jod γ	Fehler	
			γ	%
10,00	364,3	10,12	+ 0,12	1,2
5,00	184,3	5,12	+ 0,12	2,4
1,00	38,5	1,07	+ 0,07	7,0
0,50	22,3	0,62	+ 0,12	24,0
0,20	10,4	0,29	+ 0,09	45,0

Die Ergebnisse sind recht brauchbar selbst zur Bestimmung von Jodmengen unter 1 γ. Freilich darf nicht vergessen werden, daß der prozentuelle Fehler dann erheblich ansteigt und die erhaltenen Zahlen nur noch beschränkten Ansprüchen genügen können, obwohl die absoluten Abweichungen durchaus nicht gewachsen sind.

Bei nochmaliger Wiederholung des ganzen Arbeitsverfahrens, um zu einer 216fachen Multiplikation der Jodmenge zu gelangen, wurden unzureichende Ergebnisse erzielt. Die auftretenden Fehler werden größer und sehr schwankend. Die Umrechnung auf den ursprünglichen Jodgehalt führt zu bedeutend schlechteren, meist um 1 bis 2 γ zu niedrigen Werten, so daß sich die Anwendung um so mehr erübrigt, da bereits bei einer 36fachen Multiplikation Jodmengen vorliegen, die nach einfachen Mikromethoden gut meßbar sind.

Bei der Übernahme des für Wasser ausgearbeiteten Arbeitsverfahrens zur Untersuchung verdünnter Salzlösungen, etwa 3 bis 5%iger, traten keinerlei Schwierigkeiten auf; dagegen sofort, als konzentrierte Lösungen verarbeitet wurden.

Infolge der Dichteerhöhung wurde die Phasentrennung — wäßrige Lösung, Tetrachlorkohlenstoff — nicht nur verlangsamt, sondern auch unvollkommener, wodurch erhebliche Jodidmengen mitgeschleppt wurden. Durch nachträgliches Auswaschen mit Wasser ließ sich dieser Fehler wieder beseitigen.

Da bei der Verarbeitung technischer Salze immer mit der Anwesenheit von Eisen zu rechnen sein wird, muß ein weiterer Fehler dadurch auftreten, daß das vom Ferrieisen aus dem zugesetzten Kaliumjodid freigemachte Jod mit einem Sechstel seiner Menge das ursprünglich vorhandene Jodid vergrößert. Die Störung durch Eisen läßt sich bekanntlich durch Zusatz von Phosphaten und in erster Linie von Metaphosphorsäure in genügender Konzentration beseitigen. Wie durch besondere Versuchsreihen festgestellt werden konnte, genügen 5 ccm einer 25%igen Lösung von Metaphosphorsäure, um 10 bis höchstens 15 mg Eisen in 100 ccm Salzlösung unschädlich zu machen.

Unter Berücksichtigung aller in umfangreichen Versuchsreihen gemachten Erfahrungen wurde folgende Arbeitsvorschrift zur Bestimmung kleinster Jodmengen in Salzen mit Erfolg angewandt:

Die auf 0,1 g genau gewogene Salzprobe (10 bis 40 g) wird in soviel heißem Wasser gelöst, daß eine höchstens 15%ige Lösung entsteht. Es wird filtriert, um Rost und sonstige feste Teilchen zu entfernen. Diese Lösung wird in 300- bis 500-ccm-Erlenmeyerkolben für je 100 ccm Lösung mit 5 ccm $^1/_2$ n-Schwefelsäure und 10 Tropfen gesättigtem frischem Bromwasser versetzt. Nach Zugabe eines Splitters eines Tontiegels als Siedesteinchen wird über freier Flamme 5 Minuten lebhaft gekocht, um das überschüssige Brom restlos zu vertreiben. Nach völligem Abkühlen werden 5 ccm 25%ige frisch bereitete Metaphosphorsäurelösung und 0,2 g festes Kaliumjodid zugesetzt und die Mischung im Dunklen 5 Minuten stehengelassen. Dann wird sie in einen Scheidetrichter übergespült und zweimal mit je 10 ccm Tetrachlorkohlenstoff ausgeschüttelt. Nach jeweils 10 Minuten Wartezeit wird der Tetrachlorkohlenstoff abgelassen

und in einem kleinen Scheidetrichter gesammelt. Der Scheidetrichter wird während der Wartezeit mit einem Pappzylinder überdeckt oder in einen dunklen Schrank gestellt, um ihn der Einwirkung des Lichtes zu entziehen.

Die gesammelten Tetralösungen werden zunächst zweimal mit je 1 ccm Wasser kräftig durchgeschüttelt und getrennt, um die anhaftende kaliumjodidhaltige Salzlauge zu entfernen. Anschließend wird ihm das gelöste Jod durch 1 bis 2 Minuten langes Schütteln mit 2 ccm Wasser, dem 0,5 ccm schweflige Säure (0,5% SO_2 enthaltend) zugesetzt sind, entzogen. Die wäßrige Schicht wird quantitativ in ein Reagensglas übergespült, wozu 2 bis 3 ccm Wasser genügen. Ein Auswaschen des abgelassenen Tetrachlorkohlenstoffes mit 1 ccm Wasser, das der Hauptlösung zuzusetzen wäre, kann erfolgen, ist jedoch nicht unbedingt erforderlich.

Die etwa 5 bis 6 ccm betragende Flüssigkeit wird nach Zusatz von 2 ccm 0,5 n-Schwefelsäure, 5 Tropfen Bromwasser und einem Siedesteinchen 5 Minuten im Ölbad gekocht. Nach dem Abkühlen werden 0,2 g Kaliumjodid zugesetzt; dann wird vor Licht geschützt 15 Minuten stehengelassen, wobei freilich 2- bis 3mal leicht umgeschwenkt werden muß. Anschließend wird mit einer $^1/_{1000}$ n-, bzw. $^1/_{500}$ n-Thiosulfatlösung und Stärke als Indikator in üblicher Weise titriert. Einige nach diesem Verfahren mit jodhaltigem Kaliumchlorid erhaltene Untersuchungsergebnisse sind nachstehend zusammengefaßt.

Tabelle II. Jodbestimmung in Kaliumchlorid.

Salzmenge 100 ccm	Jod		Fehler	
	zugesetzt γ	gefunden γ	γ	%
10%ig	10,0	9,93	— 0,07	— 0,7
10%ig	5,0	4,97	— 0,03	— 0,6
10%ig	1,0	1,02	+ 0,02	+ 2,0
10%ig	0,5	0,48	— 0,02	— 4,0
10%ig	0,2	0,22	+ 0,02	+ 10,0
15%ig	10,0	10,02	+ 0,02	+ 0,2
15%ig	5,0	4,96	— 0,04	— 0,8
15%ig	2,0	2,03	+ 0,03	+ 1,5
15%ig	0,2	0,22	+ 0,02	+ 10,0
20%ig	10,0	10,30	+ 0,30	+ 3,0
20%ig	5,0	5,41	+ 0,41	+ 8,2
20%ig	2,0	2,38	+ 0,38	+ 19,0

Wie aus vorstehenden Zahlen hervorgeht, werden bei Verwendung von Salzlösungen bis aufwärts zu einer Konzentration von 15% recht

gute Werte erhalten. Nähert sich die Salzkonzentration jedoch 20%, dann werden die Fehler merklich und bei mehr als 25% werden völlig unbrauchbare Zahlen erhalten.

Diese Fehler verschwinden jedoch, wenn durch Verdünnung für eine entsprechende Erniedrigung der Dichte der Lösung gesorgt wird. Die bei der Durchführung der Bestimmungen in diesen verdünnten Lösungen, aber dafür auch größeren Flüssigkeitsmengen gefundenen Zahlenwerte sind wiederum recht brauchbar, wie aus der nachfolgenden Tabelle hervorgeht.

Tabelle III. Jodbestimmung in größeren Volumen einer Salzlösung.

Volumen ccm	Menge Salz g	Jod		Fehler	
		angewandt γ	gefunden γ	γ	%
200	30	10,0	9,94	— 0,06	— 0,6
		5,0	4,93	— 0,07	— 1,4
300	45	2,0	2,02	+ 0,02	+ 1,0
		1,0	0,97	— 0,03	— 3,0
		0,5	0,52	+ 0,02	+ 4,0
		0,3	0,34	+ 0,04	+ 13,3
		0,2	0,23	+ 0,03	+ 15,0

Die vorzüglichen Ergebnisse sind nur bei entsprechender Übung und sorgfältiger Arbeit zu erwarten. Zunächst muß eine völlige Vertrautheit mit der Mikrotitration vorausgesetzt werden, und es darf nicht vergessen sein, daß durch tägliche Kontrolle der Meßlösungen die zu befürchtenden Änderungen ausgeschaltet sind.

Des weiteren dürfen nur sorgfältig geprüfte Meßgeräte benützt werden, die völlig fettfrei gehalten sind. Die Titration selbst erfolgte bei Tageslicht mit einer in $^1/_{100}$ ccm geteilten 2-ccm-Mikrobürette.

Recht wichtig ist, daß das verwendete Kaliumjodid einwandfrei ist und nur in festem Zustande angewandt wird. Lösungen erweisen sich als unzuverlässig und geben infolge schwacher Jodausscheidung beim Stehen oft schwankende Werte.

Die verlangte Metaphosphorsäure kann nicht durch die Orthosäure ersetzt werden. Letztere erweist sich als nicht genügend wirksam.

Die zur Reduktion des ausgeschüttelten Jods verwendete schweflige Säure wurde durch Verdünnen einer titrierten Säure auf einen Gehalt von 0,5% bereitet. Sie ist in verschlossener Flasche genügend haltbar.

Auch der Tetrachlorkohlenstoff muß geprüft sein, ob er auf Kalium-

jodidlösung ohne Wirkung bleibt, und ist zweckmäßig durch Destillation selbst zu reinigen.

Um die an Gemischen von Kaliumjodid und -chlorid erwiesene Brauchbarkeit des Verfahrens auch für technische Kalisalze zu erweisen, wurden eine Reihe natürlicher Salze aus dem Kaliwerk „Hansa" in Empelde bei Hannover auf ihren Jodgehalt geprüft, mit dem in der Tabelle IV zusammengestellten Ergebnis.

Tabelle IV. Jodgehalt einiger Kalisalze, berechnet in γ auf 100 g Salz.

Probe	1. Best. γ	2. Best. γ	3. Best. γ	Mittelwert γ
Sylvinit 801 m, hangend	0,60	0,61	0,56	0,59
„ 801 m, liegend	0,58	0,62	0,59	0,60
„ 427 m, hangend	0,56	0,57	0,60	0,58
„ 427 m, liegend	0,63	0,60	0,61	0,61
„ 601 m, hangend	0,02	0,00	0,01	0,01
„ 601 m, liegend	0,00	0,01	0,00	0,00
Hartsalz 601 m, hangend	0,03	0,00	0,01	0,02

Zunächst ergibt sich, daß die Parallelbestimmungen eine recht erfreuliche Übereinstimmung aufweisen. Weiter wird die lange bekannte Tatsache bestätigt, daß der Jodgehalt der Salze nicht nur gering, sondern in den einzelnen Schichten eines Lagers erheblichen Schwankungen ausgesetzt ist und, wie aus den drei letzten Beispielen hervorgeht, praktisch jodfreie Salze auftreten; denn die gefundenen und in der Tabelle angeführten Zahlen liegen innerhalb der Versuchsfehler, haben also keine Bedeutung mehr.

Bei der technischen Verarbeitung der Salze fallen oft magnesiumchloridreiche Endlaugen an, in denen eine Anreicherung an Jod erfolgen könnte, so daß es wichtig ist zu zeigen, daß das Verfahren auch auf derartige Lösungen anwendbar ist.

Reine Magnesiumchloridlösungen können genau wie Salze untersucht werden, nur müssen sie auf eine Dichte von 1,09 verdünnt sein, um Störungen beim Ausschütteln zu vermeiden.

Ihr oft merklicher Bromgehalt beeinflußt die Bestimmung ebensowenig, wie ein Bromidgehalt in festen Salzen irgendeine Störung verursacht. Durch Versuche konnte gezeigt werden, daß selbst Bromidgehalte bis zu 10% ohne jeden Einfluß auf die Jodbestimmung sind.

Dagegen macht ihr Eisengehalt die Bestimmung in der geschilderten Weise unmöglich, wenn mehr als 15 mg in der zu verarbeitenden Probemenge vorhanden sind. Eine Abtrennung ist dann erforderlich, die am einfachsten in nachstehender Weise erfolgt:

Die Magnesiumchloridlauge wird auf etwa 200 ccm verdünnt, bis dicht an den Siedepunkt erhitzt und mit Ammoniak oder Natronlauge so lange versetzt, bis eine bleibende Trübung von Magnesiumhydroxyd auftritt, wodurch das Eisen, einerlei ob es 2- oder 3wertig vorlag, in genügendem Maße ausgeschieden wird. Ob die Fällung im Meßkolben erfolgte und nach dem Auffüllen ein Teil der vom Niederschlag befreiten Flüssigkeit weiterverarbeitet wurde oder ob die Zentrifuge zur Abtrennung des Niederschlages verwendet wird (5 Minuten bei 3000 Umdrehungen zentrifugieren), ist einerlei. Die klare Lösung wird dann mit einigen Tropfen 2 n-Schwefelsäure angesäuert und wie eine gewöhnliche, schwach eisenhaltige Lösung weiterverarbeitet.

Bei der Untersuchung von 25 ccm Magnesiumchloridlauge, denen 50 mg Eisen als $FeCl_3$ und bekannte Jodmengen zugesetzt waren, wurden die in der folgenden Tabelle zusammengefaßten Ergebnisse erhalten.

Tabelle V. Jodbestimmung in eisenhaltigen Magnesiumchloridlaugen.

Angewandt	Jod		Fehler	
	zugesetzt γ	gefunden γ	γ	%
25 ccm gesättigte $MgCl_2$-Lösung nach Zusatz von 50 mg Fe	20,00	19,42	— 0,58	— 2,9
	10,00	11,10	+ 1,10	+ 11,0
	5,00	4,73	— 0,27	— 5,4
	3,00	3,12	+ 0,12	+ 4,0
	1,00	0,89	— 0,11	— 11,0
	0,50	0,75	+ 0,25	+ 50,0
	0,20	0,50	+ 0,30	+ 150,0
	0,00			

Wenn auch die Fehler merklich größer ausfallen als bei Salzen mit geringerem Eisengehalt, so sind sie vor allem bei Jodmengen über 2 bis 3 γ durchaus tragbar.

Es war nicht beabsichtigt, eine umfassendere Untersuchung der Kalisalze auf ihren Jodgehalt durchzuführen, eine an und für sich dankbare Aufgabe, die schon seit langem ein besonderes Interessse erweckt hat und durch die vor einigen Jahren erschienene Arbeit von *Roeber*[1] erheblich gefördert worden ist.

Uns kam es nur darauf an, an einem Beispiel der Praxis zu zeigen, daß das von *Emich* vorgeschlagene Multiplikationsverfahren in begrenzter Weise möglich und für technische Untersuchungen geeignet ist.

Diese Tatsache geht besonders aus nachfolgender Zusammenstellung hervor, die die bei der direkten Titration nach *Winkler* und nach der

[1] *Roeber*, Jahrb. d. Hall. Verb., Bd. 16, Neue Folge, S. 129.

Tabelle VI. Bestimmung direkt nach *Winkler* und nach der „Potenzierung".

Winkler Jod				Multiplikationsverfahren Jod			
angewandt γ	gefunden γ	Fehler γ	Fehler %	angewandt γ	gefunden γ	Fehler γ	Fehler %
50	49,2	— 0,8	— 1,6	10,00	10,04	+ 0,04	+ 0,4
40	40,8	+ 0,8	+ 2,0	8,00	7,92	— 0,08	— 1,0
20	20,4	+ 0,4	+ 2,0	5,00	5,02	+ 0,02	+ 0,4
5	5,5	+ 0,5	+ 10,0	3,50	3,58	+ 0,08	+ 2,3
3	nicht titrierbar			2,00	2,06	+ 0,06	+ 3,0
2				1,00	0,97	— 0,03	— 3,0
				0,50	0,45	— 0,05	— 10,0
				0,20	0,23	+ 0,03	+ 15,0

Multiplikation in 100 ccm 10%iger Kaliumchloridlösung gefundenen Jodwerte enthält.

Es ist nicht nur die Genauigkeit der Bestimmung vergrößert, sondern es wird auch ermöglicht, erheblich kleinere Jodmengen zuverlässig zu erfassen: d. h. aber, die zu verarbeitende Einwaage kann erniedrigt werden, ohne eine Einbuße an Genauigkeit befürchten zu müssen.

Zusammenfassung.

Es wird experimentell gezeigt, daß das von *F. Emich* vorgeschlagene Multiplikationsverfahren zur Steigerung der Empfindlichkeit und Genauigkeit einer chemischen Bestimmung auf die Jodtitration nach *Winkler* anwendbar ist.

Die bei doppelter Durchführung gemessenen 36fach vergrößerten Jodwerte sind mit so geringen Fehlern verbunden, daß aus ihnen die wirklich vorhandene Menge zuverlässig errechenbar ist, selbst dann, wenn ursprünglich weniger als 1 γ Jod vorlag.

Eine zweite Wiederholung des Verfahrens, um die 216fache Jodmenge zu messen, ist nicht mehr zufriedenstellend möglich.

An der Untersuchung einiger einem technischen Betrieb entnommenen Kalisalze und Magnesiumchloridlösungen konnte gezeigt werden, daß eine Bestimmung kleinster Jodmengen erfolgen kann und daß das entwickelte Multiplikationsverfahren auch für praktische Aufgaben verwendbar ist.

Résumé (*W*).

L'auteur démontre expérimentalement que le «procédé de multiplication», proposé par *F. Emich*, pour augmenter la sensibilité et l'exactitude d'une

identification chimique, peut être employé à la titration de l'iode suivant *Winkler*.

Les valeurs d'iode agrandies 36 fois et mesurées lors d'une double exécution sont reliées à des erreurs si minimes que l'on peut calculer la quantité réellement présente avec exactitude, même lorsqu'au début il y avait moins qu'un γ d'iode. Une répétition du procédé n'est plus possible pour mesurer les quantités d'iode grossies 216 fois.

Si on examine quelques sels techniques de potassium, ainsi que du chlorure de magnésium technique, en solution, on peut démontrer qu'une détermination des plus petites quantités d'iode peut se faire, et que le procédé par multiplication pourra être utilisé à des buts pratiques.

Über eine tückische Fehlerquelle bei der Mikro-*Dumas*-Methode.

Von

A. F. Richter, Prag.

(Eingelangt am 5. März 1942.)

Seit der Einübung der Mikro-*Dumas*-Methode habe ich die Analysen ein Jahrzehnt lang ohne jede Schwierigkeit durchgeführt, nur hie und da schien es bei einigen Blutfarbstoff-Derivaten angezeigt, das Verbrennungstempo zu verlangsamen. Plötzlich begann ich aber trotz guter Instandhaltung der Apparatur stetig zu niedrige Ergebnisse zu erhalten, ohne daß ich mir eines Mißgriffes oder Fehlers bewußt war. Bei der systematischen Suche darnach konnte ich keinen ausfindig machen, und es schien nichts anderes übrigzubleiben, als mikroskopische Risse in dem benützten Quarzrohr anzunehmen. Das neue, ungefähr 6 Jahre auf Vorrat gehaltene Verbrennungsrohr aus Supremax-Glas mit neuer Füllung brachte nur anfänglich eine leichte Besserung.

Es handelte sich nun darum, die als deus ex machina dienende Annahme der Mikrorisse auszuschließen. Die genaue, im spektroskopischen Institut durchgeführte Prüfung auf Vakuum ergab, daß keine Mikrorisse bestünden, weder in dem jahrelang benützten Quarzrohr noch in dem zuletzt verwendeten Glasrohr, ebensowenig wie in einem früher abgelegten Verbrennungsrohr aus Glas. Die Annahme der infolge des Alters und besonders des oftmaligen Glühens eingetretenen *höheren Durchlässigkeit bei hoher Temperatur* erschien nicht unwahrscheinlich, denn *W. Espe* und *K. Knoll*[1] geben an, daß bei 500° das Glas 0,23 ccm Gas je Stunde durchläßt (ins Vakuum), und weiters, daß das Kupferoxyd das Glas bei der Temperatur über 960° angreift. Aber die Prüfungen der evakuierten und ähnlich wie bei der Analyse geglühten Verbrennungsrohre ließen diese Annahme hinfällig werden. Die darnach durchgeführte Stickstoffbestimmung in der Testsubstanz (Veronal) blieb wiederum niedriger als vorher; die Erniedrigung war immer fast konstant und betrug $0{,}85 \pm 0{,}3$ mg-% N.

Nach einigen Tagen Pause unternahm ich die Entlüftung des *Kipp*schen Apparates mit Luftabschluß nach *W. Poethke*,[2] wobei ich den Geruch von Schwefelwasserstoff in dem an der Austrittsstelle der luft-

[1] *W. Espe* und *K. Knoll*, Werkstoffkunde der Hochvakuumtechnik. Berlin 1936.

[2] *A. Friedrich*, Die Praxis der quantitativen organischen Mikroanalyse. Wien-Leipzig 1933.

abschließenden Vorrichtung stürmisch entweichenden Kohlendioxyd wahrnehmen und mit Bleipapier nachweisen konnte. An der Austrittsstelle des Verbrennungsrohres war jedoch der Schwefelwasserstoff keineswegs nachweisbar, so daß sich folgerichtig die *Vergiftung* der Katalysatoren als Ursache der fast konstanten Erniedrigungen herausstellte. Die Reinigung der Füllung und ihre absichtliche neue Verwendung führte unter Benützung des reinen Kohlendioxyds zu Werten, die höchstens um 0,2 mg-% zu hoch waren, wie es *H. Lieb*[1] als Regel findet.

Die Fehlerquelle war sodann leicht feststellbar. Der Laborant zerschlug einen Teil des vorrätigen, nicht zu beanstandenden Marmors mit einem Stößel, mit dem er vorher den Eisenkies zerschlagen hatte. Mit diesem mit verdünnter Säure gewaschenen und in der üblichen Weise entlüfteten Marmor wurde das Aufsatzrohr der *Poethke*schen Vorrichtung gefüllt und der aus den unmerklichen Eisenkiesspuren entwickelte Schwefelwasserstoff verunreinigte das Kohlendioxyd im *Kipp*schen Apparat. Jedoch in dem aus der mittleren Kugel des *Kipp*schen Apparats entweichenden Kohlendioxyd konnte der Schwefelwasserstoff mit Bleipapier nicht immer mit Sicherheit nachgewiesen werden.

Diese Erfahrung hebt wohl die Wichtigkeit der sorgfältigen Auswahl des Marmors hervor, denn, abgesehen von dem ubiquitären Schwefel in Marmoren organogenen Ursprungs, gibt es — je nach dem Fundort — Marmore, die mit Schwefelkies, Magnetkies, Zinkblende und Bleiglanz sogar makroskopisch durchsetzt sind.[2] Die vorzeitige, durch die niedrigeren Stickstoffwerte sich ankündende Erschöpfung der Katalysatoren dürfte hierin ihre teilweise Erklärung finden. Das gelegentliche Versagen der Methode bei schwer verbrennbaren Stoffen wird durch die Bildung der fast unverbrennbaren stickstoffhaltigen Kohle erklärt: bildet sich hierbei das Paracyan, das sich bei 860° C zu Dicyan zersetzt, so erscheint die Bildung von Kupfer(I)-cyanid, das erst bei heller Rotglut zersetzlich ist, in der Kupferschicht nicht von vornherein ausgeschlossen.

Zusammenfassung.

Es wird die Vergiftung der Katalysatoren bei der Mikro-*Dumas*-Methode durch Schwefelwasserstoffspuren, die zu einer konstanten Erniedrigung der Stickstoffwerte führte, beschrieben.

Résumé (*W*).

L'auteur décrit l'empoisonnement des catalyseurs par des traces d'acide sulfhydrique dans la micro méthode de *Dumas*, et qui amène à une valeur trop faible.

[1] *H. Lieb* in: *G. Klein*, Handbuch der Pflanzenanalyse. I. Bd. (Allgemeine Methoden der Pflanzenanalyse.) Wien 1931. S. 149ff.

[2] *C. Doelter*, Handbuch der Mineralchemie, I. Bd. Dresden-Leipzig 1912.

Aus dem Med.-chem. Institut der Universität Graz. Direktor: Prof. Dr. *H. Lieb.*

Die jodometrische Bestimmung kleiner Essigsäuremengen.

Von

W. Hurka.

Mit 3 Abbildungen.

(Eingelangt am 11. März 1942.)

Der Weg zur Überprüfung der bisher üblichen Essigsäurebestimmungen vermittels einer acidimetrischen Titration führte über die mikroanalytische Acetylbestimmung. Auf diesem Gebiete waren bereits eine Reihe von Methoden vorhanden, die aber nicht restlos befriedigten. Man kann trotz Vorhandensein schöner Apparate diese Bestimmung als eine schwierigere bezeichnen. Namentlich die Übereinstimmung der einzelnen Werte untereinander war nicht immer leicht zu erzielen. Da an unserem Institut bereits vor längerer Zeit eine Acetylbestimmung von *F. Pregl* und *A. Soltys*[1] ausgearbeitet worden war, konnte ich einerseits mit dieser Apparatur, anderseits mit dem von *A. Friedrich* und *S. Rapoport*[2] angegebenen Gerät, das ebenfalls vorhanden war, Erfahrungen sammeln. Gewisse Mängel der Apparatur von *Pregl-Soltys* bewogen *H. Lieb* und *mich*,[3] das Verfahren zu überprüfen und wenn möglich zu verbessern. Im Verlaufe der Arbeiten haben wir dann eine eigene Apparatur entwickelt, die von der Ausgangsapparatur etwas abweicht. Mit dem von uns eingeschlagenen Verfahren können brauchbare Werte erzielt werden. Trotzdem hat uns diese Methode nicht restlos zufriedengestellt.

Schon früher war uns aufgefallen, daß namentlich bei der Endtitration der Essigsäure über die Kochdauer gewisse Unstimmigkeiten bestehen. So geben die einen Autoren[4] an, daß man nur 8 Sekunden kochen darf, wenn die Essigsäure vollkommen erhalten bleiben soll, andere wieder 12 Sekunden, und schließlich wird festgestellt, daß selbst eine Kochdauer von 20 Sekunden[1] nichts an den Resultaten ändert. Diese widersprechenden Angaben waren der Anlaß zur näheren Untersuchung des Problems.

---

[1] *F. Pregl* u. *A. Soltys*, Mikrochem. **7**, 1 (1929).
[2] *A. Friedrich* u. *S. Rapoport*, Biochem. Z. **251**, 432 (1932).
[3] *W. Hurka* u. *H. Lieb*, Mikrochem. **29**, 258 (1941).
[4] *R. Kuhn* u. *H. Roth*, Ber. dtsch. chem. Ges. **66**, 1274 (1933).

Zu diesem Zwecke habe ich zunächst einmal die Veränderung der Essigsäurewerte beim Kochen studiert. Dabei wurde folgende, stets gleichbleibende Versuchsanordnung getroffen: 5 ccm einer etwas schwächeren als $^1/_{50}$ n-Essigsäurelösung wurden in ein vorher ausgedämpftes Quarzkölbchen gebracht. Hierauf wurde $^1/_{100}$ n-Natronlauge in geringem Überschuß zugefügt, mit der stets gleichen Menge $^1/_{100}$ n-Salzsäure übersäuert und jetzt gekocht. Nun wird Lauge in geringem Überschuß zugefügt und mit Säure zu Ende titriert. Eine direkte Titration der Essigsäure (Indikator Thymolblau) ist nicht gut möglich, da infolge Aufnahme von Kohlendioxyd aus der Luft Werte erhalten werden, die man nicht reproduzieren kann. Trotzdem kann man auch bei der direkten Titration der Essigsäure mit $^1/_{100}$ n-Natronlauge manchmal übereinstimmende

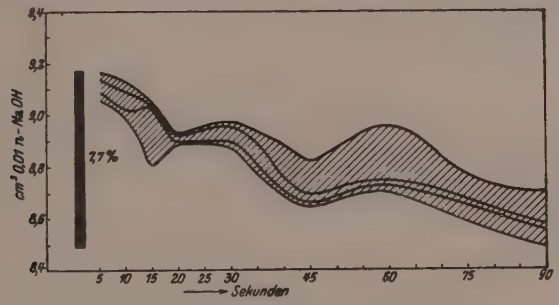

Abb. 1.

Werte erhalten. Sie können nur durch eine Kompensation verschiedener Fehler erklärt werden.

Über die Abhängigkeit der erhaltenen Essigsäurewerte von der Kochdauer berichtet Abb. 1. Hierbei wurde stets die gleiche Menge an Salzsäure zur Übersäuerung verwendet.

Es wurden jeweils vier Parallelbestimmungen durchgeführt und die Titrationen in der oben angegebenen Weise vorgenommen. Der erste Wert wurde nach einer Kochdauer von 5 Sekunden aufgezeichnet. Die vier Werte liegen innerhalb einer Grenze, die 1% etwas überschreitet. Es herrscht einigermaßen befriedigende Übereinstimmung. Bei einer Kochdauer von 10 Sekunden sind die gefundenen Werte maximal um 1,2% tiefer als die bei 5 Sekunden ermittelten. Der Streuungsbereich der einzelnen Werte hat sich nicht wesentlich vergrößert. Bei einer Kochdauer von 15 Sekunden zeigt es sich, daß drei Werte sehr schön beisammen liegen, und zwar innerhalb der Grenzen, die bei einer Kochdauer von 5 Sekunden erhalten wurden. Der vierte Wert weicht erheblich von den drei anderen ab: Maximaldifferenz etwas über 4%. Beziehungswert ist immer der höchste Wert, der bei einer Kochdauer von 5 Sekunden

erhalten wurde. Nach 20 Sekunden Kochdauer erhält man Werte, die innerhalb 0,5% zusammen liegen. Die Maximaldifferenz beträgt 3%. Zwischen 20 und 30 Sekunden sieht man ein annäherndes Konstantbleiben der Werte mit nur einer ganz kleinen Vergrößerung der Maximaldifferenz. Nach 45 Sekunden sinken die Essigsäurewerte weiter ab. Drei Werte liegen gut beisammen, die Maximaldifferenz beträgt bereits 6%. Bei 60 Sekunden Kochdauer findet man ein leichtes Ansteigen der Werte, die Maximaldifferenz verringert sich auf etwas über 5%. Bei 75 und 90 Sekunden erfolgt ein kontinuierliches Absinken. Nach 90 Sekunden

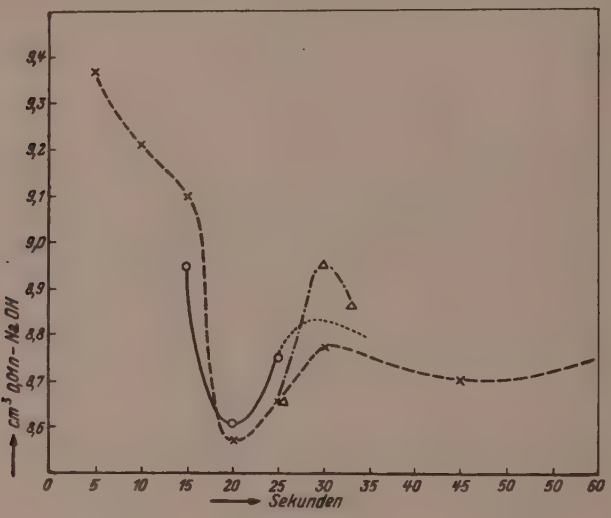

Abb. 2.

Kochdauer ist bereits eine Maximaldifferenz von 7,7% festzustellen. Abb. 2 zeigt eine Kurve und Punkte, die an einer Essigsäure mit etwas anderer Konzentration ermittelt worden sind. Als auffallendster Befund ist ein Minimum bei einer Kochdauer von 20 Sekunden und ein Maximum bei einer Kochdauer von 30 Sekunden zu beschreiben. Bei weiterem Kochen sind ähnliche Erscheinungen wie in Abb. 1 vorhanden. Dieses Maximum prägt sich auch in Abb. 1 aus. Allerdings ist der Effekt dort nicht so deutlich und man ist geneigt, ihn durch experimentelle Schwankungen zu erklären. Ein weiterer Unterschied besteht darin, daß das Maximum auch an einer anderen Stelle liegt. Die großen Unterschiede können hier nicht durch experimentelle Fehler ihre Erklärung finden. Da die Versuche im ausgedämpften Quarzkolben durchgeführt wurden, kann eine Alkaliabgabe aus dem Glase ebenfalls nicht zur Erklärung

herangezogen werden. Über die Abhängigkeit von dem Grade der Übersäuerung berichtet Abb. 3. Unter „Übersäuerung" verstehe ich die Zufuhr an Kubikzentimeter Salzsäure zu der mit überschüssiger $^1/_{100}$ n-Natronlauge versetzten Essigsäurelösung. Die Versuche wurden in der Weise durchgeführt, daß zu der schwach alkalisch gemachten Essigsäurelösung 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 und 3,0, 0,01 n-Salzsäure zugesetzt wurden. Dann wurde 20 Sekunden, bzw. 40 Sekunden gekocht und wie beschrieben zu Ende titriert. Auch diese Erscheinung zeigt neue Fehlerquellen auf (Abb. 3).

Die Betrachtung der Kurven lehrt die große Abhängigkeit der Werte von der Kochdauer. Aus diesem Grunde werden bei den verschiedenen Mikroacetylbestimmungen stets präzise Angaben über die Kochdauer gemacht. Je nach der Apparatur wurde eine mehr oder minder große Kompensation gefordert und durch die Wahl der Kochdauer auch gefunden. Genau so erging es uns bei der Acetylbestimmung. *H. Lieb* und *ich* haben bereits damals auf diese Unsicherheit hingewiesen und den Satz geprägt: „Zum Abschluß sei erwähnt, daß die Acetylbestimmung so lange kein Anrecht auf absolute Genauigkeit besitzt, als die Kohlensäure durch Kochen vor der Titration der Essigsäure entfernt werden muß."

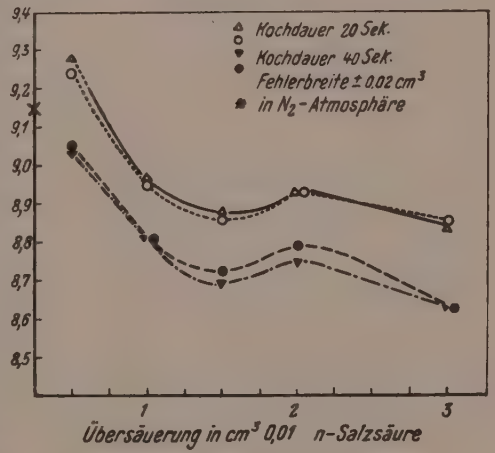

Abb. 3.

In der Folge habe ich vielerlei versucht, um die mikroanalytische Essigsäuretitration zu einer exakten Methode auszuarbeiten. Z. B. setzte ich eine genau bekannte überschüssige Menge Schwefelsäure zu der mit Natronlauge genau neutralisierten Essigsäure zu und verdrängte diese durch Eindampfen zur Trockne. Die Werte waren nicht gut, da die Flüchtigkeit kleiner Mengen Schwefelsäure Fehler bis zu 10% verursachte. Auch andere in dieser Richtung durchgeführte Versuche, die Anwendung von Kaliumbisulfat, verliefen nicht mit dem gewünschten Erfolg.

Durch andere Arbeiten[1] wurde ich auf die Oxydation organischer Substanzen mit Jodsäure aufmerksam. Diese Oxydationsreaktion war

[1] *W. Hurka*, Mikrochem. **30**, 259 (1942).

von verschiedenen Seiten zu einem wertvollen analytischen Hilfsmittel entwickelt worden. Zur Oxydation von Essigsäure wurde diese Reaktion noch nicht herangezogen.

Die Oxydation organischer Substanz mit Jodsäure verläuft nach folgender Gleichung:

$$6\,KJO_3 + 3\,H_2SO_4 = 3\,K_2SO_4 + 3\,H_2O + 3\,J_2 + 15\,O.$$

Es stellen demnach 6 Kaliumjodatmolekeln 15 Sauerstoffatome für die Oxydation zur Verfügung. Für den quantitativen Ablauf dieser Reaktion sind grundsätzlich drei Bedingungen zu beachten: 1. Eine Mindestreaktionstemperatur, die von Stoff zu Stoff große Unterschiede aufweisen kann. 2. Eine geeignete Säurekonzentration, ohne die eine quantitative Oxydation nicht erreicht werden kann. 3. Die größtmögliche Hintanhaltung der *Kohlenmonoxydbildung* und, falls dieses entstehen sollte, dessen nachfolgende Oxydation. Ich will in dieser Arbeit nicht auf die zahlreichen Versuche zur Oxydation organischer Substanzen mit Jodsäure eingehen. Das soll in einem Sammelreferat an anderer Stelle geschehen. Es sollen hier nur diejenigen Arbeiten zitiert werden, die sich mit der Oxydation organischer Säuren befassen.

Die meisten Untersuchungen liegen hier über die Oxalsäure vor. Der Reaktionsverlauf und die Kinetik dieses Vorganges wurde von *E. Abel*[1] studiert. Die Quantenausbeute der photochemischen Reaktion zwischen Oxalsäure und Jodsäure, die Kinetik und der Temperaturkoeffizient wurden von *A. K. Bhattacharya* und *N. R. Dhar*[2] bearbeitet. *G. Lemoine*[3] untersuchte die Reaktionsgeschwindigkeit dieses Vorganges bei Anwendung einer $^1/_4$ bis 2,0 n-Schwefelsäure und Reaktionstemperaturen zwischen 14 und 70°. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind, daß die Umsetzungsgeschwindigkeit einer bimolekularen Reaktion folgt und die Reaktionsgeschwindigkeit der Temperatur nahezu proportional steigt. Der Temperatureinfluß ist außerordentlich groß. Eine Steigerung um 10° bewirkt eine Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit auf das Vierfache. *E. Abel* und *Mitarbeiter*[4] studierten ebenfalls die Kinetik dieser Reaktion. Über die Oxydation der Weinsäure mit Kaliumjodat und konz. Schwefelsäure berichten *R. Strebinger* und *J. Wolfram*.[5] *A. Archetti*[6] beschreibt eine Reaktion zwischen Harnsäure und Jodsäure und formuliert diese Reaktion mit Harnstoff und Alloxan als Endprodukten.

[1] *E. Abel*, Z. physik. Chem., Abt. A, **154**, 167 (1931).

[2] *A. K. Bhattacharya* u. *N. R. Dhar*, Ztsch. anorg. allg. Chem. **192**, 210 (1930).

[3] *G. Lemoine*, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **171**, 1094 (1920).

[4] *E. Abel*, *K. Hilferding* u. *O. Smetana*, Z. physik. Chem., Abt. B, **32**, 85 (1936).

[5] *R. Strebinger* u. *J. Wolfram*, Österr. Chemiker-Ztg. **26**, 156 (1923).

[6] *A. Archetti*, Boll. chim. farmac. **48**, 394; durch Chem. Zbl. **1904** II, 318.

I. Claudatus und *A. Gheorghiu*[1] beschreiben eine genaue Methode zur Bestimmung der Fettsäuren des Blutes durch Oxydation mittels Jodsäure. Die Verfasser oxydieren die Blutlipoide mit einer Mischung von Schwefelsäure und Kaliumbijodat bei einer Temperatur von 200°.

Als gesicherte Grundlagen konnte ich übernehmen, daß bei einer Temperatur von 200° die Mischung aus konz. Schwefelsäure und Jodsäure *(Strebinger)* keine Zersetzung erleidet und daß unter diesen Umständen die Reaktionsbedingungen energisch genug sind, um eine Reihe von Carbonsäuren vollständig zu oxydieren. Bei meinen Versuchen habe ich eine Reaktionstemperatur von 185° und einen Schwefelsäuregehalt von etwa 50% angewendet. Da meine Versuche im Mikrobombenrohr durchgeführt werden, habe ich eine neuerliche Überprüfung der von *Strebinger* angegebenen Befunde mikroanalytisch durchgeführt. 2 ccm 50%iger Schwefelsäure wurden mit einer Einwaage von etwa 40 mg Kaliumjodat während 14 Stunden im verschlossenen Bombenrohr erhitzt. Dann wurde das Bombenrohr aufgeschnitten, die Lösung herausgespült und durch mehrere Minuten unter Bedecken mit einem Uhrglas gekocht. Das Kochen hat den Zweck, gegebenenfalls ausgeschiedenes Jod zu vertreiben. Nach dem Erkalten der Reaktionsflüssigkeit werden 4 ccm einer 10%igen Kaliumjodidlösung zugesetzt und nach einer Wartezeit von 5 Minuten wird mit $^1/_{100}$ n-Thiosulfatlösung titriert. Auf diese Weise wird auch der Titer der Lösung kontrolliert. Die in mehreren Reihen durchgeführten Untersuchungen haben gezeigt, daß unter den angewendeten Bedingungen eine Zersetzung des Kaliumjodats nicht erfolgt. Bei diesen Bestimmungen kamen mir die Erfahrungen, die ich anläßlich meiner Arbeit über die Oxydation der Hexosen mit Kaliumjodat-Schwefelsäure sammelte, sehr zugute. Ich habe dort die Abhängigkeit der Oxydation von der Wasserstoffionenkonzentration, der Zeit und der Temperatur unter verschiedenen Reaktionsbedingungen studiert.

Nachdem durch diese Vorarbeiten die Voraussetzungen für die oxydative Bestimmung der Essigsäure geschaffen worden waren, begann ich mit den Versuchen, die bei einer Temperatur von 185° und einem Schwefelsäuregehalt von 50% durchgeführt wurden. Bei der Suche nach einer geeigneten Testsubstanz ergaben sich große Schwierigkeiten. Es konnte keine Testsubstanz ausfindig gemacht werden, die den gestellten Anforderungen an Genauigkeit gerecht wurde. Eine etwa $^1/_{100}$ n-Essigsäure zu verwenden, deren Titer durch acidimetrische Titrationen bestimmt worden war, konnte nach den gemachten Erfahrungen nicht in Frage kommen. Silberacetat, das sehr für sich einnahm, wurde infolge Sekundärreaktion mit der gebildeten Jodwasserstoffsäure nicht verwendet. Die Versuche, reinstes Zinkacetat als Testsubstanz zu verwenden, schei-

[1] *I. Claudatus* u. *A. Gheorghiu*, Mikrochem. **26**, 311 (1939).

terten daran, daß es nicht in einem für mikroanalytische Zwecke erforderlichen Reinheitsgrad zur Verfügung stand. Die Versuche, diese Substanz durch Sublimation im Vakuum zu reinigen, hatten nicht den gewünschten Erfolg. Schließlich versuchte ich es mit reinstem Natriumacetat. Der von der Luftfeuchtigkeit abhängige Kristallwassergehalt[1] und die Eigenschaft, daß sich dieses Präparat unter Abgabe von Essigsäure zersetzt, zwangen mich dazu, auch dieses Präparat zu verlassen. Es sei der Vollständigkeit halber hier mitgeteilt, daß die zahlreichen in dieser Richtung durchgeführten Versuche stets Resultate ergaben, die um 3 bis 10% zu tief waren. Ich will hier auch nicht auf die vielen Versuche eingehen, die darauf abzielten, den Acetatgehalt in diesem Salz genau zu erfassen. Als letzte Möglichkeit, bestimmte Essigsäuremengen zu erhalten, blieb nur die Verseifung acetylierter organischer Verbindungen. Von dieser Möglichkeit konnte ich aber keinen Gebrauch machen, da ich keine Apparatur besitze, die es gestattet, die freigewordene Essigsäure aufzufangen, ohne daß Spuren von organischer Substanz mit in das Destillat gelangen.

Prinzip der Methode.

Die Essigsäure wird mit einem Gemisch von Kaliumjodat und Schwefelsäure bei einer Temperatur von 185° während 12 bis 14 Stunden oxydiert. Dabei wird eine der vorhandenen Essigsäure proportionale Menge an Kaliumjodat verbraucht und es kommt zu einer Ausscheidung von elementarem Jod. Nach dem Öffnen der Bombe wird das Reaktionsgemisch in kaltes Wasser eingegossen. Durch Kochen wird das gebildete Jod vertrieben und nach dem Erkalten der Lösung das restliche Kaliumjodat jodometrisch erfaßt.

Ausführung der Bestimmung.

In ein Mikrobombenrohr aus Jenaer Geräteglas (12 zu 300 mm) werden für jedes Milligramm zu erwartender Essigsäure 6 mg Kaliumjodat eingewogen und dann 1 ccm konz. Schwefelsäure zugefügt. 1 ccm der zu bestimmenden Essigsäure wird in einem Glasröhrchen vorsichtig in das Rohr eingebracht. Jetzt wird das Rohr zugeschmolzen und nach dessen Erkalten die Essigsäure und die Jodsäure gut miteinander vermischt. Dann wickelt man die Bombe in ein Drahtnetz ein und legt sie in den auf 185° erhitzten elektrischen Trockenschrank. Man beläßt sie 12 bis 14 Stunden in dem Ofen. Hierbei ist es *unerläßlich*, die Bombe öfter kräftig durchzuschütteln, damit die in Dampfform befindliche Essigsäure ebenfalls miterfaßt wird. Man nimmt nun die Röhren aus dem Ofen und stellt sie, die Spitze nach oben, in ein Reagensglas-Gestell

[1] *Gmelins* Hdb. d. anorg. Chemie, System Nr. 20—21, 8. Aufl. Berlin 1928.

und läßt erkalten. Häufig befindet sich Flüssigkeit in der Spitze. Sie muß dann durch schwaches Erwärmen entfernt werden. Nach dem Erkalten der Bombe wird diese aufgeschnitten, der Inhalt in einen 500-ccm-Erlenmeyerkolben mit Schliff gespült und Röhre und Spitze gründlich ausgewaschen. Man bringt die Lösung durch Zufügen von dest. Wasser auf ein Volumen von etwa 150 ccm. Jetzt wird nach Zusatz von einigen Siedesteinchen und Bedecken mit einem Uhrglas bis zum Farbloswerden der Lösung gekocht. Das Reaktionsgemisch läßt man erkalten, fügt überschüssiges Kaliumjodid (10%ig) zu und titriert nach einer Wartezeit von 5 Minuten mit Stärke als Indikator. Die Bereitung der Stärke erscheint mir von besonderer Bedeutung: Man suspendiert 1 g löslicher Stärke in 10 ccm kaltem Wasser und gießt diese Mischung in 90 ccm *siedendes* Wasser. Nach dem Erkalten ist die Lösung gebrauchsfertig.

Berechnung.

Ein Molekül Essigsäure benötigt zur quantitativen Oxydation vier Atome Sauerstoff. Nach der eingangs erwähnten Formel sind daher zur Oxydation von 1 mg Essigsäure 5,704 mg Kaliumjodat erforderlich. 1 mg Kaliumjodat entspricht einem Verbrauch von 2,80 ccm $^1/_{100}$ n-Thiosulfatlösung. Man berechnet die der eingewogenen Kaliumjodatmenge entsprechende Kubikzentimeteranzahl $^1/_{100}$ n-Thiosulfatlösung, zieht von dieser die gefundenen Kubikzentimeter ab und dividiert diese Zahl durch 15,99. Auf diese Weise erhält man die Essigsäuremenge in Milligramm. Es soll nicht unerwähnt bleiben, daß man mit diesem Verfahren Essigsäuremengen bestimmen kann, die etwa um eine Zehnerpotenz tiefer liegen als bei dem acidimetrischen Verfahren. Die jodometrisch ermittelten Werte liegen höher als die nach dem acidimetrischen Verfahren bestimmten. Ich möchte diese Arbeit nicht abschließen, ohne Frau Dr. *C. Pregler* für die stete Mithilfe bei der großen Zahl von Bestimmungen zu danken.

Vergleichsanalysen.

Acidimetrisch bestimmt; Maximalwert bei 5 Sekunden Kochdauer (mg); Mittelwert aus 20 Bestimmungen	Jodometrisch bestimmt (mg)	
	I.	II.
	1,246	1,210
I. 1,165	1,266	1,210
	1,259	1,214
II. 1,102	1,246	1,236
	1,169	
	1,172	

Zusammenfassung.

1. Es wird ein jodometrisches Verfahren zur Bestimmung kleinster Mengen Essigsäure beschrieben. Die kleinste noch erfaßte Menge beträgt 20 γ.

2. Auf die Fehlerquellen bei der acidimetrischen Essigsäurebestimmung, die durch Wegkochen der Kohlensäure entstehen, wird eingegangen.

Résumé (W).

1° Il est décrit un procédé iodométrique pour déterminer de très petites quantités d'acide acétique. La plus petite quantité possible est 20 γ.

2° L'auteur insiste sur les causes d'erreur qui se produisent lors de l'élimination de l'acide carbonique par chauffage, dans le dosage acidimétrique de l'acide acétique.

Sul Riconoscimento microchimico del Catione Pb^{++} nei Colori minerali a Base di Piombo.

Nota di S. Augusti.

(19 marzo 1942 — XX.)

Nella tecnica della pittura sono stati adoperati, e lo sono tuttora, varii colori minerali a base di piombo. Essi sono principalmente:

A = *Colori bianchi: Biacca* (carbonato basico di piombo). *Bianco di Mühlhausen* (solfato di piombo).

B = *Colori gialli: Giallo di cromo* (cromato di piombo). *Litargirio* e *Massicot* (ossido di piombo). *Giallo di Napoli* (antimoniato basico di piombo).

C = *Colori rossi: Minio* (ossido salino di piombo). *Rosso di cromo* (cromato basico di piombo).

In altre mie note ho descritto un procedimento sistematico per il riconoscimento microchimico dei colori minerali,[1] ho riassunto le modalità e sensibilità delle reazioni microchimiche proposte[2] ed ho trattato in particolare del riconoscimento microchimico del catione rameico nei colori minerali a base di rame.[3]

Nella presente nota espongo i risultati da me ottenuti nelle ricerche eseguite allo scopo di procedere al riconoscimento microchimico del catione piombo, nei colori minerali bianchi, gialli e rossi a base di piombo.

Differenziazione dei colori minerali contenenti piombo.

I colori contenenti piombo si differenziano fra di loro per le seguenti reazioni:

A = *colori bianchi:* la *biacca* è solubile negli acidi cloridrico e nitrico, con effervescenza (anione CO_3^{--}) mentre il *bianco di Mühlhausen* è insolubile negli acidi, solubile in acetato ammonico.

---

[1] *S. Augusti*, Metodo sistematico per il riconoscimento microchimico dei colori minerali. Nota I: Colori bianchi. Mikrochem. **17**, 1 (1925); Nota II: Colori azzurri e verdi. Ibid. **17**, 344 (1935); Nota III: Colori gialli. Ibid. **19**, 230 (1936); Nota IV: Colori rossi, bruni e neri. Ibid. **20**, 65 (1936).

[2] *S. Augusti*, Microchemical Recognition of Pigments from Paintings. Mikrochim. Acta (Wien) **3**, 239 (1938).

[3] *S. Augusti*, Über den mikrochemischen Nachweis des Kupferkations in blauen und grünen kupferhaltigen Mineralfarben. Mikrochim. Acta (Wien) **2**, 47 (1937).

B = *colori gialli:* il *giallo di cromo* è solubile nell'acido nitrico e presenta le reazioni caratteristiche dell'anione cromico (CrO_4^{--}) (vedi oltre). Il *litargirio* ed il *massicot* sono anche solubili nell'acido nitrico, ma non presentano le reazioni dell'anione cromico. Il *giallo di Napoli* è insolubile in acido nitrico, per azione del quale assume colorazione aranciata, solubile in acqua regia.

C = *colori rossi:* il *rosso di cromo* ed il *minio* sono entrambi solubili in acido cloridrico diluito, a caldo, ma il rosso di cromo presenta le reazioni dell'anione cromico, mentre il minio non manifesta tale reazione.

Riconoscimento microchimico dell'anione cromico.

Come detto precedentemente, il giallo di cromo ed il rosso di cromo presentano le reazioni caratteristiche dell'anione cromico (CrO_4^{--}). Per il riconoscimento microchimico di questo anione si può procedere nel modo seguente:[1]

„una goccia del soluto nitrico del giallo di cromo o del soluto cloridrico del rosso di cromo viene portata a secco, a lieve calore, in vetrino da orologio. Dopo raffreddamento si aggiunge al residuo una goccia di soluzione solforica di stricnina (1% di stricnina in acido solforico concentrato): una colorazione violetta, che vira al rosso, è indizio della presenza dell'anione cromico (sensibilità γ 0,9).

Riconoscimento microchimico del catione piombo.

I = Per i colori solubili in acido nitrico *(biacca, giallo di cromo, litargirio, massicot)* la presenza del catione piombo può essere riconosciuta nel modo seguente:

„una goccia di soluto nitrico del colore, evaporata su vetrino portaoggetti, lascia un residuo cristallino di nitrato di piombo, che all'esame microscopico (100×) si dimostra costituito da formazioni dendritiche (se l'evaporazione viene eseguita rapidamente) o da cristalli ottaedrici, incolori, fortemente rifrangenti e prevalentemente isolati (se l'evaporazione è lenta)."[2]

Sul residuo ottenuto all'evaporazione si può confermare la presenza del catione piombo con una delle seguenti reazioni:

a) al residuo cristallino si aggiunge una goccia di acqua e quindi un cristallino di ioduro di potassio e si osserva al microscopio (100 ×): cristalli caratteristici, esagonali, di colore giallo brillante, con riflessi iridescenti, di ioduro di piombo.

[1] *S. Augusti*, Su di una microreazione cromatica del cromo. Mikrochem. **17**, 17 (1935).

[2] Da numerose osservazioni eseguite rilevo che l'evaporazione lenta è sempre preferibile, in quanto i cristalli ottaedrici sono caratteristici e le formazioni dendritiche sono sempre visibili, specie ai bordi della goccia.

Talvolta i cristalli ottenuti sono piccoli; conviene in tal caso addizionare una goccia di acqua, acidificata con acido nitrico, riscaldare e lasciar raffreddare: i cristalli diventano molto più grossi.

b) il residuo cristallino viene ripreso con una goccia di acido acetico: vi si aggiunge un granellino di acetato sodico e si agita; dopo soluzione si aggiunge un cristallino di acetato di rame,[1] si agita e dopo che questo è disciolto si lascia cadere nel centro della goccia un granellino di nitrito potassico. Si lascia in riposo per qualche minuto, quindi si osserva al microscopio (100 ×): cristalli cubici, bruno scuri, quasi neri, di nitrito triplo di potassio, rame e piombo ($K_2Pb[Cu(NO_2)_6]$) (sens. γ 0,03).

c) trattando il residuo cristallino con una goccia di acido cloridrico e lasciando cristallizzare, si notano molto bene, all'esame microscopico, i cristalli di cloruro di piombo, in lunghi prismi aghiformi, irregolarmente raggiati, ed in cristalli a forma di X, caratteristici.[2]

Su questi cristalli si può addizionare una goccia di acqua ed un cristallino di ioduro di potassio, ottenendosi i cristalli caratteristici di ioduro di piombo (cfr. precedentemente in *a*).

d) la presenza del catione Pb^{++} può anche essere confermata alla tocca, trattando una goccia del soluto nitrico, su piastrina di porcellana, con una goccia di soluzione di ioduro di potassio e successivamente con una goccia di soluzione di cloruro stannoso: precipitato rosso-arancio, solubile in solfocianato potassico (sensibilità γ 10).[3]

II = Per il *bianco di Mühlhausen*, che è insolubile in acido nitrico, il riconoscimento del catione piombo può essere eseguito disciogliendo il colore in esame in acetato ammonico, portando a secco il soluto ottenuto ed eseguendo sul residuo la reazione del nitrito triplo al microscopio (cfr. I, b) o la reazione con ioduro potassico e cloruro stannoso alla tocca (I, d).

III = Per il riconoscimento del catione Pb^{++} nel *rosso di cromo* e nel *minio* si può procedere nel modo seguente: una piccolissima porzione del colore in esame viene disciolta in qualche goccia di acido cloridrico diluito, all'ebollizione. Una goccia del soluto cloridrico ottenuto si lascia raffreddare, su vetrino portaoggetti, e si osserva al microscopio: cristalli caratteristici di cloruro di piombo (cfr. I, c). Questi cristalli addizionati di una goccia di acqua e di un cristallino di ioduro di potassio si trasformano in ioduro di piombo (I, a).

---

[1] *Mayrhofer*, nel suo testo „Mikrochemie der Arzneimittel und Gifte" a pag. 134 fa notare che per ottenere il miglior risultato il rapporto Cu : Pb deve essere di 10 : 1 circa.

[2] Il cloruro di piombo è facilmente solubile in acqua calda, dalla quale, per raffreddamento, si separa in sottili prismi ortorombici, rombi tabulari pseudo-esagonali e tavole rombiche od esagonali.

[3] Il precipitato è costituito dal complesso $2\,PbI_2 \cdot SnI_2$.

Su di una goccia del soluto cloridrico si può anche procedere al riconoscimento del catione piombo alla tocca, con ioduro potassico e cloruro stannoso (I, d).

IV = La presenza del catione Pb^{++} nel *giallo di Napoli* può riconoscersi disciogliendo un frammento del colore in esame in qualche goccia di acqua regia, diluendo con acqua, riscaldando e filtrando (per eliminare il precipitato formatosi, dovuto alla presenza dell'anione antimonico): una goccia del filtrato, portata su di un pezzetto di carta da filtro, umettata con soluzione di solfuro sodico, vi produce una macchia nera di solfuro di piombo.[1]

Su di una goccia del filtrato si può anche eseguire la reazione alla tocca con ioduro di potassio e cloruro stannoso (cfr. I, d).

Roma, Laboratorii Scientifici del R. Istituto Generale del Restauro dicembre 1941.

Riassunto.

Facendo seguito ad un procedimento sistematico per il riconoscimento microchimico dei colori minerali dalle pitture, l'Autore ha in altra nota descritto un metodo per il riconoscimento del catione rameico nei colori minerali a base di rame.

Nella presente nota viene indicato un procedimento atto ad individuare il catione piombo nei colori minerali che lo contengono ed a differenziare questi colori fra di loro, siafacendo uso di reazioni al microscopio che di reazioni alla tocca.

Zusammenfassung.

Gemäß dem systematischen Vorgehen beim mikrochemischen Nachweis mineralischer Farben von Gemälden hat der Verfasser in einer anderen Veröffentlichung den Kupfernachweis in mineralischen Farben auf Kupferbasis beschrieben.

In der vorliegenden Arbeit wird ein Nachweisverfahren für Blei in mineralischen Farben, die dieses Kation enthalten, mitgeteilt, durch das solche Farben unterschieden werden können, und zwar sowohl mit Hilfe von Tüpfel- als auch von mikroskopischen Reaktionen.

Résumé (*W*).

Lors de l'identification microchimique des couleurs minérales des tableaux, suivant l'ordre systématique, l'auteur a indiqué dans une précédente publication la détermination du cuivre.

Dans le présent travail, on donne un procédé d'identification pour le plomb dans les couleurs minérales, grâce à quoi de telles couleurs peuvent être différenciées et cela à l'aide de réactions à la touche ou au microscope.

[1] Ho in corso uno studio concernente la determinazione della sensibilità di questa reazione.

Aus dem Institut für die Chemie des Holzes und der Polysaccharide, Mikrolaboratorium. Chem. Institut der Universität Heidelberg.

Die mikrochemische Bestimmung der Acetylgruppen in organischen Verbindungen.

Von

E. Wiesenberger.*

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 25. März 1942.)

Zur Feststellung von Hydroxylgruppen in organischen Verbindungen ist die Einführung von Acetylgruppen und ihre darauffolgende quantitative Erfassung eine gebräuchliche und wichtige Bestimmungsmethode. Besonders auf dem Gebiete der Kohlehydratverbindungen kommt ihr eine wesentliche Bedeutung zu, so daß hier dem Vorhandensein einer möglichst einwandfreien Acetylbestimmungsmethode erhöhtes Interesse entgegengebracht wird.

Die bereits bei den makrochemischen Methoden gesammelten Erfahrungen rechtfertigen die Behauptung, daß die Acetylgruppenbestimmung zu den schwierigsten organischen Gruppenanalysen gehört. Die Mannigfaltigkeit der Acetylverbindungen sowie ihrer Verseifungsprodukte setzten der Ausarbeitung einer allgemein anwendbaren Bestimmungsmethode stets die hauptsächlichsten Schwierigkeiten entgegen.

Der Übergang zu den mikroanalytischen Methoden war daher kein leichter, da zu den bestehenden Schwierigkeiten noch die größere Empfindlichkeit gegen störende Einflüsse hinzukam.

Die bisher veröffentlichten Methoden geben Zeugnis davon, auf welche Weise man die auftretenden Schwierigkeiten zu überwinden versuchte, und man kann wohl sagen, daß eine neu bekannt gemachte Methode durch das Auftreten von neuen Störungen in der Hand eines anderen den Anlaß zu einer abermaligen Bearbeitung des Problems gab.

Diesem Streben nach Verbesserung und Vereinfachung der Methodik entsprangen seit 1924 eine Reihe diesbezüglicher Arbeiten.

---

* Herrn Prof. Dr. K. Freudenberg danke ich für Anregungen und Ratschläge.

Die ersten Verfahren veröffentlichten *F. Kögl* und *J. Postowski*[1] sowie *K. Freudenberg* und *E. Weber*.[2] Nach einigen Jahren erschien dann die Methode von *F. Pregl* und *A. Soltys*,[3] wofür die ersten Versuche noch in Innsbruck von *F. Pregl* gemeinsam mit *H. Lieb* durchgeführt wurden. Obwohl das Verfahren keine großen apparativen Schwierigkeiten bietet, so habe ich mit ihm bei zahlreichen Versuchen unter peinlichster Einhaltung aller Arbeitsbedingungen keine guten Erfahrungen machen können. In der Bewertung dieser Methode muß ich mich den Ausführungen von *A. Friedrich* und *S. Rapoport*[4] anschließen. Diese Autoren versuchten durch Vereinfachung der Apparatur sowie durch die jodometrische Bestimmung der Essigsäure an Stelle der acidimetrischen die hauptsächlichsten Mängel der *Pregl*schen Acetylbestimmungsmethode zu beseitigen.

A. Elek und *R. A. Harte*[5] arbeiten im wesentlichen nach der Methode von *A. Friedrich* und *S. Rapoport*.

Eine Vereinfachung der unter Vakuum arbeitenden Methoden bedeutete das Verfahren von *R. Kuhn* und *H. Roth*,[6] bei dem die Essigsäure unter Atmosphärendruck abdestilliert und die Verseifung der Substanz in saurer oder alkalischer Lösung durchgeführt werden kann. Die Apparatur wurde auch ohne Änderung der Arbeitsweise für die Bestimmung von Benzoylgruppen und zur Mikrobestimmung von C-ständigen Methylgruppen nach dem Chromsäureverfahren von *R. Kuhn* und *F. L'Orsa*[7] benützt.

Die Acetylbestimmung nach dem letzten Verfahren ist einfach in der Ausführung und infolgedessen sehr rasch erlernbar. Die Bestimmung der Essigsäure erfolgt durch Titration mit $^1/_{100}$ n-Natronlauge und Phenolphthalein als Indikator. Die Essigsäure wird aber nicht als Gesamtmenge in einem einzigen Destillat, sondern durch Titration von mehreren, nacheinander anfallenden Destillationsfraktionen erfaßt.

Da das *Kuhn-Roth*sche Verfahren einer allgemeinen Anwendbarkeit fähig schien, so habe ich mich mit dieser Methode eingehendst befaßt und mit ihr ungefähr 250 bis 300 Acetylbestimmungen durchgeführt. Die während dieser Zeit gesammelten Erfahrungen lassen sich in folgenden Punkten kurz zusammenfassen:

1. Der Destillationsverlauf war in den seltensten Fällen so günstig, daß nach 4 bis 5 Destillationen die Essigsäure quantitativ überdestilliert war.

[1] *F. Kögl* und *J. Postowski*, Liebigs Ann. Chem. **440**, 34 (1924).
[2] *K. Freudenberg* und *E. Weber*, Z. angew. Chem. **38**, 280 (1925).
[3] *F. Pregl* und *A. Soltys*, Mikrochemie **7**, 1 (1929).
[4] *A. Friedrich* und *S. Rapoport*, Biochem. Z. **251**, 432 (1932); vgl. auch *A. Friedrich* und *H. Sternberg*, Biochem. Z. **286**, 20 (1936).
[5] *A. Elek* und *R. A. Harte*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **8**, 267 (1936).
[6] *R. Kuhn* und *H. Roth*, Ber. dtsch. chem. Ges. **66**, 1274 (1933).
[7] *R. Kuhn* und *F. L'Orsa*, Z. angew. Chem. **44**, 847 (1931).

2. Für die Erreichung eines kurzen Destillationsverlaufes (etwa 4 bis 5 Fraktionen) ist das Abdampfen des Kölbcheninhaltes auf 2 bis 3 ccm notwendig, wie es auch nach der Arbeitsvorschrift verlangt wird. In den meisten Fällen ist aber dann mit der Anwesenheit von Schwefelsäure in den nachfolgenden Fraktionen zu rechnen, so daß die Analyse als verloren gelten kann. Schwefelsäure war auch dann im Destillat nachweisbar, wenn auf nur 4 bis 5 ccm abdestilliert wurde.

3. Verringert man die in der Zeiteinheit überdestillierende Flüssigkeitsmenge auf etwa 3 ccm in 5 Minuten und achtet man gleichzeitig auf ein größeres zurückbleibendes Flüssigkeitsvolumen (etwa 6 bis 7 ccm), so benötigt man eine übermäßig lange Zeit zum Abdestillieren der Essigsäure; außerdem nimmt der Verbrauch an $^1/_{100}$ n-Natronlauge für die einzelnen Fraktionen nicht sprunghaft ab, wie dies erwünscht wäre, sondern fällt von der zweiten Destillation an nur allmählich ab, um schließlich bei einem Wert von 0,06 bis 0,08 ccm $^1/_{100}$ n-Natronlauge konstant zu bleiben. Ein den Endpunkt anzeigender Natronlaugeverbrauch von 0,03 ccm für 5 ccm Destillat gehörte zu den Seltenheiten.

4. Mit steigender Zunahme der Destillationsfraktionen sinkt jedenfalls die Zuverlässigkeit des Ergebnisses, da bei jeder Titration zur Erreichung des Umschlagpunktes mit einem kleinen Überschuß an $^1/_{100}$ n-Natronlauge gerechnet werden muß. Daher haben wir unter den hier obwaltenden Umständen fast durchwegs zu hohe Resultate erhalten.

5. Versuche, die ohne Substanz, sonst aber unter den gleichen Bedingungen ausgeführt wurden, ergaben stets einen Verbrauch von 0,15 bis 0,50 ccm an $^1/_{100}$ n-Natronlauge, was einem Wert von 0,064 bis 0,215 mg $CH_3 \cdot CO$ entspricht.

6. Der stets auftretende Blindwert wird scheinbar durch Spuren übergehender Schwefelsäure verursacht. Destillate, die knapp vor der Titration keinen sichtbaren Niederschlag mit Bariumchlorid gaben, zeigten nach 2 bis 3stündigem Stehen eine Trübung.

7. Die gleichen Schwierigkeiten traten auch bei der Bestimmung von C-ständigen Methylgruppen nach dem Chromsäureverfahren auf.

Das sind die wesentlichsten Mängel, die mir bei der Ausführung von Acetylbestimmungen nach dieser Methode entgegentraten.

Zu erwähnen wäre noch ein Verfahren, das von *F. v. Viditz*[1] ausgearbeitet wurde. Bei dieser Methode wird die komplexe, siebenbasische Phosphorwolframsäure als neues Verseifungsmittel und zur Titration der Essigsäure eine $^1/_{400}$ n-Colaminlösung vorgeschlagen.

In neuester Zeit haben *W. Hurka* und *H. Lieb*[2] versucht, durch eine Neubearbeitung der Acetylbestimmung von *F. Pregl* und *A. Soltys*

[1] *F. v. Viditz*, Mikrochim. Acta (Wien) **1**, 326 (1937).
[2] *W. Hurka* und *H. Lieb*, Mikrochem. **29**, 258 (1941).

die ihr anhaftenden Unsicherheiten zu beseitigen. Sie haben eine wesentlich einfachere Apparatur geschaffen und das aus der p-Toluolsulfosäure stammende Schwefeldioxyd durch Titration mit $^1/_{100}$ n-Thiosulfatlösung zu bestimmen versucht. Über Erfahrungen nach dieser Methode verfüge ich zur Zeit noch nicht.

Nach diesem Überblick über die bisher erschienenen Acetylgruppenbestimmungen möchte ich nun auf jenes Prinzip der Acetylgruppenbestimmung zu sprechen kommen, das meinen Versuchen als Grundlage diente.

Es handelt sich hierbei um die Überführung der Essigsäure in den Äthylester, die durch Kochen unter Anwendung von p-Toluolsulfosäure als Verseifungsmittel bei Gegenwart von Äthylalkohol gelingt. *K. Freudenberg* und *M. Harder*[3] haben dieses Prinzip in Anlehnung an ein Verfahren von *A. G. Perkin* zum erstenmal an einem Makroverfahren erprobt. Die hervorragenden Ergebnisse, die an acetylierten Zuckern und Gerbstoffen, die bekanntlich zu den am schwierigsten zu analysierenden Acetylverbindungen gehören, erzielt wurden, veranlaßten *K. Freudenberg* und *E. Weber*,[4] diese Methode zu einer mikrochemischen auszuarbeiten. Die Erfolgsaussichten hierfür waren recht günstige, da gerade diese Methode geeignete Voraussetzungen mitbringt, um im vorhinein einige Fehlerquellen auszuschalten, die sich bei anderen Methoden nicht ohne weiteres vermeiden ließen. So z. B. kann das Arbeiten im Vakuum unterbleiben, ebenso überflüssig ist die Anwendung eines durchgehenden Gasstromes, ferner kann bei tieferen Temperaturen gearbeitet und daher die Verseifung unter milderen Bedingungen durchgeführt werden. Ferner gibt die p-Toluolsulfosäure keine Veranlassung zu störenden Nebenreaktionen, wie z. B. zur Abspaltung von Schwefeldioxyd oder anderer aus dem Acetylderivat stammender Zersetzungsprodukte. Gerade dieser Umstand befähigte diese Methode in einwandfreier Weise zur Anwendung auf dem Gebiete der Kohlehydratverbindungen. Wenn schon ein Urteil, das über die allgemeinere Anwendung einer Methodik Aussagen machen soll, ziemlich schwierig ist, so läßt sich in bezug auf die Acetylbestimmung nach dem Prinzip der gleichzeitigen Verseifung und Veresterung sagen, daß sie nach den vorliegenden Ergebnissen auf einem der schwierigsten Gebiete alle Voraussetzungen mitbringt, um auch bei anderen Acetylverbindungen mit Erfolg angewandt zu werden. In welchem Umfange dies möglich ist, würde erst nach dem Vorliegen eines umfangreichen Versuchsmaterials beurteilt werden können.

Die Methode von *K. Freudenberg* und *E. Weber* hat bisher trotz der guten Voraussetzungen als Mikro-Acetyl-Bestimmung noch keine weit-

---

[3] *K. Freudenberg* und *M. Harder*, Liebigs Ann. Chem. **433**, 230 (1923).
[4] Siehe Fußnote 2 auf Seite 242.

verbreitete Anwendung gefunden. Sie wird zwar in der Literatur des öfteren als Methode mit ausgezeichneten Resultaten erwähnt, aber gleichzeitig wird darauf hingewiesen, daß ihre experimentelle Durchführung nicht einfach sei und eines gut eingearbeiteten Analytikers bedarf. Diese Schwierigkeiten scheinen ihr den gebührenden Platz im mikrochemischen Laboratorium versagt zu haben.

Ich habe mir nun die Aufgabe gestellt, die Methode von *K. Freudenberg* und *E. Weber* in der Weise neu zu bearbeiten, daß sie erstens für kleinere Substanzmengen verwendbar und zweitens in der Ausführung so einfach gestaltet wird, daß sie selbst von ungeschulten Kräften in ganz kurzer Zeit einwandfrei durchgeführt werden kann. Inwieweit dies gelungen ist, soll in den folgenden Abschnitten berichtet werden.

Die Apparatur.[1]

Im Laufe der Versuche wurde die in Abb. 1 dargestellte Apparatur entwickelt. Sie besteht aus dem Veresterungskölbchen *VK* mit dem Rückflußkühler *RK* sowie dem Kühler *DK* mit dem Quarzkölbchen *Qu*.

Der ganze Apparat mit Ausnahme des Kölbchens *Qu* ist aus Jenaer Geräteglas (Glas mit rotem Faden) geblasen. Der Normalschliff NS_1 verbindet das Veresterungskölbchen *VK* mit dem Kühler *DK*, während der Normalschliff NS_3 den Anschluß des Quarzkölbchens *Qu* an letzteren ermöglicht. Die einzelnen Schliffteile von NS_1 und NS_3 werden durch Federn zusammengehalten.

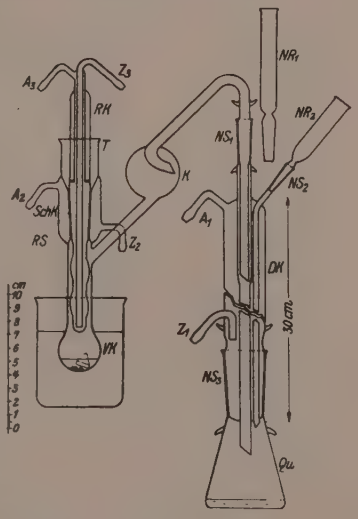

Abb. 1.

Das Veresterungskölbchen *VK* hat einen Fassungsraum von ungefähr 9 ccm. In ihm wird die Verseifung der Substanz und die gleichzeitige Veresterung der freiwerdenden Essigsäure durchgeführt. Im Schliff *RS* sitzt der Rückflußkühler *RK*, der nur während des Veresterungsstadiums vom Kühlwasser durchströmt wird, sonst aber ausgeschaltet ist. Das Ausschalten dieses Kühlers gelingt leicht durch Abschalten der Zuflußleitung Z_3 des Kühlwassers und Ausblasen des Kühlers in der Richtung von A_3 nach Z_3. Da diese Manipulation nur vereinzelt gemacht werden muß, ist es nicht

[1] Lieferbar durch die Fa. L. Hormuth (Inh. W. Vetter), Heidelberg.

notwendig, eine automatische Entleerung des Kühlers anzubringen. Neben seiner Aufgabe, als Rückflußkühler zu wirken, dient er auch gleichzeitig als Abschluß des Kölbchens *VK* und ermöglicht die Zugabe von Alkohol während des Überdestillierens des Ester-Alkohol-Gemisches. Zu diesem Zwecke läßt man den Alkohol in den Trichter *T* einlaufen und von hier gelangt er durch vorsichtiges Anheben des Kühlers *RK* in das Innere des Kölbchens *VK*.

Erwähnenswert wäre noch die besondere Bauart des Kühlers *RK*, die ein Ansammeln von Kondenswasser an seiner Oberfläche verhindert. Das Kühlwasser tritt bei Z_3 ein, steigt dann, den ganzen Innenraum bis ungefähr zur Mitte des Kühlers ausfüllend, hoch und fließt, ohne die herausragende Kühleroberfläche zu kühlen, bei A_3 wieder ab. Der zwischen dem Abflußrohr und der Außenwand des Kühlers freibleibende Raum ist evakuiert.

Damit nun der Schliff *RS* während der Destillation des Ester-Alkohol-Gemisches keiner erhöhten Temperatur ausgesetzt ist und so zu Essigsäureverlusten Anlaß geben könnte, wurde der am Kölbchenhals verschmolzene Schliffkühler *SchK* angebracht. Dieser wird von dem abfließenden Kühlwasser des Kühlers *DK* in der Richtung von Z_2 nach A_2 durchströmt, wozu A_1 mit Z_2 verbunden wird. Durch diese Schliffkühlung wird auch gleichzeitig ein Festsetzen des Rückflußkühlers im Schliffteil vermieden.

Zum Überleiten der abdestillierenden Dämpfe in den Kühler *DK* ist am Hals des Veresterungskölbchens *VK* unterhalb des Schliffkühlers *SchK* unter einem Winkel von 45° ein zu einer Kugel *K* erweitertes Gasentbindungsrohr angesetzt. Der senkrecht absteigende Teil dieses Rohres trägt den Schliffkonus NS_1 und ragt darüber hinaus in das Kühlrohr von *DK* hinein.

Um bei zusammengeschalteter Apparatur einen Druckausgleich mit der Atmosphäre zu schaffen, wurde im Kühler noch ein 3 bis 4 mm dickes Rohr eingebaut, das an seinem oberen Ende den Normalschliff NS_2 trägt und mit dem mit Natronasbest gefüllten Verschlußröhrchen NR_2 abgeschlossen wird.

Zur Befestigung des Apparates genügt es, den Kühler *DK* in einer Kühlerklemme festzuklemmen. Alle übrigen Teile werden vom Kühler getragen, so daß die Aufstellung der ganzen Apparatur höchst einfach ist.

Die Reinigung des Apparates.

Für die Erreichung reproduzierbarer Resultate ist die gründliche Reinigung der einzelnen Apparateteile sehr wichtig. Nach der Behandlung mit Chromschwefelsäure wird mit Leitungswasser, dest. Wasser und schließlich mit dem jeweils zur Bestimmung verwendeten Alkohol gut ausgewaschen.

Bei aufeinander folgenden Analysen muß der Apparat nicht jedesmal mit Chromschwefelsäure behandelt werden. Es genügt eine Reinigung mit Wasser und Alkohol.

Die Oberflächen der zusammengehörigen Schliffe des Kühlers *DK* und des Quarzkölbchens *Qu* halten gerne Spuren von Chromschwefelsäure trotz intensivsten Nachspülens mit Wasser zurück. Um dies zu vermeiden, läßt man, während die übrigen Apparateteile gereinigt werden, den Kühlerschliff in ein Becherglas mit Wasser eintauchen und spült dann gründlich nach. Auch das Quarzkölbchen bleibt unterdessen mit Wasser gefüllt stehen und wird vor Benützung durch Auskochen ausgedämpft.

Die einzelnen Teile der Apparatur werden nicht getrocknet; man läßt lediglich den überschüssigen Alkohol ablaufen, worauf die Apparatur zusammengesetzt werden kann.

Die Ausführung der Bestimmung.

a) Substanzen mit O-gebundenen Acetylgruppen.

Man schließt zunächst das Veresterungskölbchen *VK* an den Kühler *DK* an und sorgt für ein dichtes Schließen des Schliffes NS_1. Zu diesem Zweck setzt man zwischen die Schlifffflächen einen Tropfen dest. Wasser auf und dreht dann die Schliffteile vorsichtig und ohne Anwendung eines starken Druckes ineinander.

In das Veresterungskölbchen *VK* gibt man nun drei Stück Platintetraeder und führt anschließend die in einem *Donau*schen Platinschälchen eingewogene Substanz ein, indem man das Schälchen an ein Platindrahthäkchen eines Glasstabes hängt und es in das Kölbchen einsenkt.

Nach dem Einsetzen des Rückflußkühlers *RK* läßt man je nach dem Acetylgehalt der Substanz 4,5 bis 7 ccm einer $^1/_{50}$ n-Natronlauge in das Quarzkölbchen *Qu* einfließen und schließt es sofort an den Schliff NS_3 des Kühlers *K* an. Vorher hat man bereits das mit Natronasbest gefüllte Röhrchen NR_2 in die Hülse des Normalschliffes NS_2 eingesetzt, so daß mit dem Anschließen des Kölbchens der Innenraum der Apparatur nur mehr über die Natronasbestfüllung des Röhrchens NR_2 mit der äußeren Atmosphäre in Verbindung steht.

Man gibt nun 1 ccm einer äthylalkoholischen Lösung von p-Toluolsulfosäure, die auf 1 ccm 50 mg der Säure enthält, in den Einfülltrichter *T* und läßt die Lösung durch Herausziehen von *RK* in das Kölbchen *VK* fließen. Der Kühler *RK* wird daraufhin wieder in den Schliff eingesetzt, wobei ein unter Drehung ausgeübter leichter Druck genügt, um die Schliffverbindung dicht zu machen. Zur vollkommenen Abdichtung des Schliffes setzt man noch 1 bis 2 Tropfen Alkohol auf die Schliffverbindungsstelle auf.

Nach der Zugabe der alkoholischen p-Toluolsulfosäurelösung werden sämtliche Kühler in Betrieb gesetzt und erst dann darf mit dem Erhitzen des Kölbchens *VK* begonnen werden. Das Erhitzen erfolgt mittels eines Schwefelsäurebades, das auf eine Temperatur von 95 bis 100° C gebracht wird. Auf kochendes Wasser als Heizbad wurde verzichtet, weil sich die Apparatur auf unangenehme Art mit kondensiertem Wasserdampf beschlägt.

Man kocht nun unter Rückflußkühlung 30 Minuten und achtet auf die Einhaltung der oben angegebenen Temperatur. Nach dieser Zeit schaltet man die Rückflußkühlung von *RK* ab und beginnt mit der Destillation des Ester-Alkohol-Gemisches.

Zum Abdestillieren des ersten Kubikzentimeters Alkohol werden etwa 3 bis 4 Minuten benötigt. Während der Destillation ist es vorteilhaft, mit einem Glasstab oder mit dem zur Temperaturmessung des Heizbades verwendeten Thermometer des öfteren an das Destillationskölbchen zu klopfen. Auf diese Weise vermeidet man mitunter auftretende Siedeverzüge im Kölbchen und beschleunigt gleichzeitig die Destillationsgeschwindigkeit. Während die Destillation des ersten Kubikzentimeters noch läuft, setzt man bereits den zweiten Kubikzentimeter in den Einfülltrichter *T*. Man läßt ihn, sobald der erste Kubikzentimeter abdestilliert ist, durch vorsichtiges Heben von *RK* in das Kölbchen hineinfließen. Der Rückflußkühler *RK* braucht nun nicht mehr in Tätigkeit zu treten und bleibt bei der weiteren Alkoholzugabe und während der Destillation entleert. Man achte darauf, daß während des Einfließens des Alkohols keine Gasblasen aus dem Kölbchen hochsteigen, was bei unvorsichtigem plötzlichem Anheben des Kühlers bei zu weitem Öffnen des Schliffes leicht geschehen kann. Auch soll der Kühler stets so leicht als möglich eingesetzt werden, damit er ohne Kraftanstrengung auch stets wieder leicht gehoben werden kann. Die Kühlung des Schliffes erlaubt geradezu ein lockeres Einsetzen des Kühlers, infolgedessen wird das Öffnen der Schliffteile nie mit Schwierigkeiten verbunden sein, sofern man die nötige Vorsicht beim Einsetzen des Kühlers beobachtet.

Der zweite sowie alle weiteren Kubikzentimeter zugesetzten Alkohols benötigen zum Abdestillieren eine Zeit von 2 bis 3 Minuten, und man achte auf die Einhaltung dieser Destillationsdauer. Im ganzen werden auf diese Weise 10 ccm Alkohol überdestilliert.

Nach Beendigung der zehnten Destillation wird der Rückflußkühler *RK* aus dem Kölbchen herausgenommen und an einem am Stativ befestigten Glasstab aufgehängt. Darnach wird das Heizbad entfernt und anschließend die Schliffverbindung zwischen dem Kühler *DK* und dem Kölbchen *VK* mit einigen Tropfen Alkohol abgespült und durch seitliches Hin- und Herbewegen des Kölbchens gelockert. Jetzt kann das Kölbchen sehr leicht vom Kühler *DK* gelöst werden. Man spült

hierbei den in den Kühler hineinragenden Teil des Destillationsröhrchens mit einigen Tropfen Alkohol ab und verschließt dann das oben offene Ende des Kühlers mit dem bereitliegenden Natronasbeströhrchen NR_1.

Nun beginnt die Verseifung des in der vorgelegten Natronlauge angesammelten Essigsäureäthylesters. Zu diesem Zwecke spannt man das Kölbchen *Qu* mit dem nun als Rückflußkühler wirkenden Kühler *DK* über einem kleinen Babotrichter am Stativ ein. Zu Beginn wird mit kleiner Flamme vorsichtig erhitzt; und erst nach dem Auftreten der ersten zurücklaufenden Alkoholtropfen verstärkt man das Erhitzen bis zum Sieden der alkoholischen Natronlauge. Häufig treten hierbei Siedeverzüge auf, so daß man kein regelmäßiges wallendes Kochen der Lösung beobachten kann. Diese Erscheinung wirkt sich in keiner Weise unangenehm aus, so daß man auf die Zugabe von Platintetraedern oder anderer Siedesteinchen verzichten kann. Es genügt, wenn man feststellen kann, daß der aus dem Kühlrohr zurücklaufende Alkohol in rascher Folge in das Kölbchen abtropft.

Nach einstündigem Erhitzen ist die Verseifung des Esters durchgeführt und nun kann die Bestimmung mit der Titration der überschüssigen Natronlauge zum Abschluß gebracht werden.

Die Titration.

Nach beendigter Verseifung wird das Kühlwasser des Kühlers abgestellt. Sodann wird der Kühler mit dem Kölbchen aus der Klammer herausgenommen und nach Entfernung der zur Sicherung des Schliffes dienenden Federn die Kühleroberfläche abgetrocknet.

Sobald der Kühler am Stativ wieder befestigt ist, spült man die Schliffverbindung zwischen Quarzkölbchen und Kühler gründlich mit dest. Wasser ab und nimmt dann die beiden Natronasbeströhrchen ab. Danach löst man das Kölbchen vom Kühler und beginnt mit dem Auswaschen des Kühlers. Man benötigt hierzu höchstens 6 bis 7 ccm dest. Wasser und wäscht damit den Schliff NS_3 und durch die beiden oberen Schliffansätze das Kühlrohr und das Entlüftungsröhrchen nach. Der Kölbchenschliff wird zum Schluß ebenfalls noch tropfenweise abgespült.

Der Kölbcheninhalt wird nun unter fortwährendem Umschwenken und Schräghalten des Kölbchens über freier Flamme vorsichtig zum Sieden erhitzt und so lange gekocht, bis der Alkohol vollkommen verflüchtigt ist.

Für die spätere Titration ist ein möglichst kleines Flüssigkeitsvolumen vorteilhaft. Daher wird nach dem Vertreiben des Alkohols noch bis auf ein Volumen von etwa 3 ccm eingedampft. Das Vertreiben des Alkohols und das Eindampfen der Lösung erfordern etwa 5 bis 7 Minuten. Dann wird das Kölbchen abgekühlt und der Schliff nochmals tropfenweise mit

dest. Wasser abgespült. Danach läßt man $^1/_{100}$ n-Salzsäure bis zu einem Überschuß von 0,8 bis 1,0 ccm zufließen, erwärmt den Kölbcheninhalt bis zum Sieden und läßt zur Vertreibung der Kohlensäure unter fortwährendem Umschwenken 5 Sekunden lang kochen. Nach dem Kochen setzt man sofort 4 bis 5 Tropfen einer 1%igen alkoholischen Phenolphthaleinlösung zu und titriert mit der $^1/_{50}$ n-Natronlauge den Überschuß der Salzsäure zurück. Das Herannahen des Titrationsendpunktes merkt man an dem langsamer werdenden Verschwinden der beim Eintropfen der Natronlauge auftretenden Rotfärbung. Von diesem Augenblick an beginnt man mit dem Zusetzen von halben Tropfen der Natronlauge und streift sie durch Eintauchen der Bürettenauslaufspitze in die Lösung ab. Der Endpunkt der Titration ist erreicht, wenn nach Zugabe des letzten Tröpfchens Natronlauge eine schwache Rosafärbung 10 bis 15 Sekunden sichtbar bleibt. Zur leichteren Erkennung des Farbenumschlages dient ein glattes Filtrierpapier als Hintergrund und Unterlage. Auf diese Weise läßt sich eine gut reproduzierbare Übereinstimmung der Titrationsergebnisse erzielen.

Während der Titration ist auf günstige Lichtverhältnisse zu achten. Am deutlichsten ist der Umschlagspunkt bei gewöhnlichem Tageslicht erkennbar. Bei schlechten Lichtverhältnissen ist man genötigt, künstliches Licht in Anspruch zu nehmen. In diesem Falle eignet sich eine Tageslichtlampe besser als eine gewöhnliche.

Zur Titerstellung der $^1/_{50}$ n- und der später benützten $^1/_{100}$ n-Natronlauge wurde Oxalsäure ($H_2C_2O_4 \cdot 2\,H_2O$) oder Kaliumtetraoxalat ($KHC_2O_4 \cdot H_2C_2O_4 \cdot 2\,H_2O$) verwendet. Dieses läßt sich aus Wasser schön umkristallisieren und leicht als Dihydrat erhalten. Es hat vor der freien Oxalsäure den Vorteil, daß es an der Luft kaum verwittert und daher ohne Vorsichtsmaßnahmen aufbewahrt werden kann.

Um Oxalsäure mit zwei Molekülen Kristallwasser formelrein zu erhalten, muß sie nach öfterem Umkristallisieren aus Wasser im Exsikkator über 67%iger Schwefelsäure[1] getrocknet und aufbewahrt werden.

Das bisher beschriebene Verfahren gilt für die Anwendung von Äthylalkohol. Es war jedoch anzunehmen, daß an dessen Stelle auch Methylalkohol treten könnte, wenn bei den gegebenen Bedingungen die Kondensation des sehr tief siedenden Essigsäuremethylesters keine Schwierigkeiten bereitete.

Die leichtere Esterbildung mit Hilfe des Methylalkohols könnte außerdem zur Abkürzung der Analysendauer beitragen. Es wurden daher Versuche mit Methylalkohol ausgeführt, die zu einem vollen Erfolg führten. Die Ausführung der Bestimmung bleibt im wesentlichen die gleiche. Nach Zugabe von 1 ccm Methylalkohol wird 30 Minuten unter

[1] *Lescoeur*, Ann. Chimie (6) **11**, 432.

Rückflußkühlung gekocht. Die Heizbadtemperatur wird zur Erreichung einer entsprechenden Destillationsgeschwindigkeit auf 90 bis 95° C gehalten. Nach dieser Zeit wird der Rückflußkühler ausgeschaltet und die Destillation des Methylesters auf die gleiche Weise wie vorher beschrieben durchgeführt. Die Verseifung des Esters ist nach einstündigem Kochen beendet.

Das Abschalten des Kölbchens sowie das Abdampfen des Alkohols und die Titration führt man genau so aus wie früher.

Die in Tabelle I enthaltenen Werte stellen die erzielten Versuchsergebnisse dar.

b) Substanzen mit N-gebundenen Acetylgruppen.

Die unter a angegebene Ausführungsform der Bestimmung läßt sich nicht auf Acetylderivate anwenden, deren Acetylgruppen an Stickstoff gebunden sind. Die auch bei anderen Verseifungsmethoden beobachtete Tatsache, daß diese Art von Acetylverbindungen die Acetylgruppe sehr schwer abspalten, konnte auch bei dieser Methode wahrgenommen werden. Es läßt sich daher für diese Verbindungstypen keine universell geltende Arbeitsvorschrift, wie es bei den an Sauerstoff gebundenen Acetylgruppen der Fall war, angeben. Es bleibt daher vorläufig nichts anderes übrig, als eine überlange Verseifungsdauer in Kauf zu nehmen, um zu richtigen Ergebnissen zu gelangen.

Bei den bisher analysierten Substanzen genügte eine Verseifungsdauer von etwa 5 bis 6 Stunden.

Es hat sich ferner gezeigt, daß die Erhöhung der Konzentration an p-Toluolsulfosäure bei N-Acetyl-haltigen Substanzen notwendig ist. Während man bei Substanzen mit O-Acetylgruppen mit 50 mg p-Toluolsulfosäure das Auslangen findet, mußte bei Substanzen mit N-Acetylgruppen eine Menge von 400 mg verwendet werden. Außerdem bewährt sich hier Methylalkohol besser als Äthylalkohol. Zur Ausführung einer Bestimmung verfährt man daher in diesen Fällen folgendermaßen:

Zur eingewogenen Substanz werden 2 ccm Methylalkohol, der in 1 ccm 200 mg p-Toluolsulfosäure enthält, hinzugefügt. Danach erhitzt man unter Rückflußkühlung 5 bis 6 Stunden zum Sieden, wobei die Temperatur des Heizbades auf 85 bis 90° C gehalten wird. Das Abdestillieren des Ester-Alkohol-Gemisches sowie die übrige Ausführung bleiben die gleiche wie früher.

In Tabelle II sind einige der auf diese Weise erzielten Versuchsergebnisse zusammengestellt.

Der für die Bestimmung verwendete Äthyl- oder Methylalkohol muß vollkommen säurefrei sein. Er wird daher zunächst 30 Minuten unter Zugabe von etwa 15 g Kaliumhydroxyd auf 1 l Alkohol unter Rückflußkühlung gekocht und anschließend abdestilliert. Die Herstellung von absolutem Alkohol ist nicht notwendig.

Tabelle I.

Substanz in mg	Gesamtverbrauch an $^1/_{50}$ n-NaOH in ccm	Verbrauch an $^1/_{100}$ n-HCl in ccm	CH_3CO gef. in %	CH_3CO ber. in %
Hexacetylmannit				
4,274	9,77	13,65	59,29	59,45
4,335	7,535	9,08	59,45	59,45
4,643	7,72	9,00	59,67	59,45
4,346	7,515	9,02	59,49	59,45
4,216	7,485	9,14	59,49	59,45
4,884	7,92	9,09	59,46	59,45
Triacetyllävoglucosan				
5,445	7,42	9,19	44,64	44,80
5,437	7,44	9,17	45,18	44,80
5,576	7,49	9,175	44,79	44,80
5,484	7,44	9,175	44,76	44,80
5,147	7,285	9,23	44,64	44,80
5,264	7,365	9,23	44,95	44,80
5,491	7,42	9,12	44,82	44,80
5,055	7,29	9,31	44,85	44,80
Pentacetylgalactose				
5,028	7,75	9,07	55,02	55,13
4,599	7,45	8,98	55,38	55,13
4,709	7,57	9,11	55,09	55,13
4,410	7,355	9,065	55,07	55,13
4,210	7,285	9,16	55,29	55,13
4,411	7,375	9,10	55,11	55,13
Hexacetyl-d-glucosido-lävoglucosan				
5,191	7,235	9,04	45,00	44,80
5,292	7,33	9,17	44,63	44,80
5,266	7,28	9,10	44,61	44,80
5,218	7,295	9,14	44,94	44,80
5,266	7,295	9,11	44,77	44,80
5,420	7,42	9,22	44,61	44,80
Heptacetyl-d-glucose				
3,900	7,39	9,25	61,00	61,18
3,924	7,425	9,27	61,18	61,18
3,895	7,41	9,29	61,08	61,18
3,773	7,37	9,39	61,00	61,18
3,730	7,355	9,40	61,24	61,18
Diacetyl-benzyl-aceton-glucose				
7,651	6,45	9,02	21,82	21,82
8,240	6,65	9,14	21,72	21,82
7,563	6,41	9,04	21,50	21,82
7,281	6,31	8,96	21,62	21,82
7,387	6,38	9,05	21,61	21,82

Substanz in mg	Gesamtverbrauch an $^1/_{50}$ n-NaOH in ccm	Verbrauch an $^1/_{100}$ n-HCl in ccm	CH_3CO gef. in %	CH_3CO ber. in %
Triacetyl-toluol-sulfo-methyl-glucosid				
7,380	6,935	9,21	27,17	27,22
7,603	8,055	11,31	27,16	27,22
8,101	7,39	9,66	27,19	27,22
Diacetyl-weinsäure-dimethyl-ester				
6,262	7,03	9,26	32,98	32,83
6,272	7,03	9,28	32,79	32,83
Isoeugenolacetat				
8,680	6,93	9,705	20,60	20,87
8,637	6,95	9,69	20,97	20,87
8,556	6,92	9,72	20,72	20,87
8,596	6,95	9,77	20,67	20,87
8,177	6,93	9,92	20,73	20,87
8,202	6,945	9,945	20,69	20,87
Silberacetat				
7,819	7,415	10,16	25,70	25,78
7,447	6,775	9,10	25,71	25,78
7,477	6,78	9,11	25,60	25,78
9,516	7,415	9,165	25,61	25,78
9,661	7,47	9,165	25,71	25,78
9,507	7,435	9,155	25,86	25,78

Die Anwendung von organischen Basenaustauschern bei der Acetylbestimmung.

Bei der Ausarbeitung der Acetylbestimmung schied die Anwendung von $^1/_{100}$ n-Natronlauge aus, weil die Verseifung des Esters zu lange dauern würde. Die Verwendung von $^1/_{50}$ n-Natronlauge bildete daher die äußerste Grenze.

Tabelle IIa.

Substanz in mg	Gesamtverbrauch an $^1/_{50}$ n-NaOH in ccm	Verbrauch an $^1/_{100}$ n-HCl in ccm	CH_3CO gef. in %	CH_3CO ber. in %
Acetanilid				
7,368	7,62	9,80	31,76	31,84
7,732	7,65	9,59	31,77	31,84
7,776	7,58	9,415	31,79	31,84
7,792	7,535	9,31	31,80	31,84
7,814	7,68	9,60	31,71	31,84

Tabelle II b.

Bei den folgenden Versuchen wurde zur Verseifung des Esters $^1/_2$ n-Natronlauge verwendet. — Durch anschließende Behandlung mit dem Basenaustauscher wurde die Essigsäure mit $^1/_{100}$ n-Natronlauge titriert.

Substanz in mg	Verbrauch an $^1/_{100}$ n-NaOH in ccm	CH_3CO gef. in %	CH_3CO ber. in %
Acetyl-o-Toluidin			
8,912	5,96	28,78	28,85
8,880	5,905	28,60	28,85
8,496	5,715	28,94	28,85
Phenacetin			
8,746	4,865	23,93	24,02
8,758	4,925	24,19	24,02
8,758	4,88	23,97	24,02

Versuche, die zu dem hier beabsichtigten Zweck angestellt wurden und über die ich in einer vor kurzem durchgeführten Arbeit[1] berichtet habe, ließen die Möglichkeit erkennen, unter Benützung eines organischen Basenaustauschers eine konzentriertere Natron- oder Kalilauge zur Verseifung des Esters verwenden zu können.

Das Problem bestand darin, in einer alkalischen, Natriumacetat enthaltenden Lösung mit Hilfe eines wasserstoffionengesättigten organischen Austauschers die Alkalilauge zu neutralisieren und die Essigsäure aus dem Natriumacetat in Freiheit zu setzen. In dem nach der Austauscherbehandlung erhaltenen Filtrat würde dann die Essigsäure mit $^1/_{100}$ n-Natronlauge titriert werden können.

Zweckdienliche Versuche, die zunächst mit wäßrigen Lösungen und anschließend mit alkalischen Lösungen von Natriumacetat ausgeführt wurden, brachten sehr schöne Ergebnisse.

Als Austauscher wurde wieder der bei den Vorversuchen erprobte „Wofatit-K" verwendet. Ein Fortschritt konnte hierbei insofern erzielt werden, als durch Verkleinerung der Korngröße des Austauschers eine Beschleunigung des Ionenaustausches stattfindet. Der Hauptanteil der Körnung des zerkleinerten Austauschers fällt auf die Korngröße von 0,1 bis 0,3 mm.

Die Umsetzung mit diesem zerkleinerten Austauscher verlief nun wesentlich einfacher als früher. Der vollkommen säurefrei gewaschene Austauscher wird vor dem Gebrauch in einer Glassinternutsche abgesaugt und gelangt in feuchtem Zustand zur Anwendung. Zur Ausführung des

[1] *E. Wiesenberger*, Mikrochem. **30**, 176 (1942).

Ionenaustausches wird das in 3 ccm Wasser gelöste Salz mit dem Austauscher versetzt, 10 Minuten unter öfterem Umschwenken stehengelassen und anschließend durch ein Filterröhrchen filtriert. Zur Umsetzung nimmt man so viel davon, als einer Menge von 1 bis 1,2 g des getrockneten Austauschers entspricht.

Ein Absaugen des Filtrats ist nicht nötig, wenn eine genügend weitporige Glasfritte benützt wird. Beim Eingießen der Lösung achte man darauf, daß der Austauscher größtenteils in das Filterröhrchen mit hineingelangt. Die Ausführung der Bestimmung wird in einem 50 ccm fassenden, mit Ausguß versehenen Erlenmeyerkölbchen durchgeführt.

Zum Auswaschen des Kölbchens benötigt man ungefähr 15 ccm Wasser, womit man in 7 bis 8 Portionen das Kölbcheninnere nachspült. Das Hauptfiltrat sowie sämtliche Waschwässer laufen aus dem Filterröhrchen in ein Quarz-Erlenmeyerkölbchen mit einem Inhalt von 100 ccm ab. Die Titration der Essigsäure erfolgt mit $^1/_{100}$ n-Natronlauge, deren Hauptmenge man zur kalten Lösung zufließen läßt. In der Nähe des Umschlagpunktes unterbricht man die Natronlaugezugabe, läßt 5 Sekunden aufkochen und titriert in der Hitze zu Ende. Als Indikator werden 4 bis 5 Tropfen einer 1%igen alkoholischen Phenolphthaleinlösung benützt.

Die Ergebnisse der an Natriumacetat durchgeführten Versuche sind in Tabelle III zusammengestellt. Beim 7., 8., 9. und 10. Versuch wurde das Natriumacetat in 2 ccm Wasser gelöst und 1 ccm einer $^1/_2$ n-Natronlauge zugesetzt. Der Natronlaugezusatz übte keinen Einfluß auf das Ergebnis aus, wenn man die oben angegebene Menge des angewandten Austauschers um ungefähr ein Drittel erhöhte.

Tabelle III.

	Substanz in mg	Verbrauch an $^1/_{100}$ n-NaOH in ccm	CH_3CO gef. in %	CH_3CO ber. in %
	Natriumacetat			
1.	7,696	5,67	31,70	31,62
2.	8,531	6,255	31,55	31,62
3.	8,475	6,23	31,62	31,62
4.	8,079	5,94	31,63	31,62
5.	7,485	5,485	31,53	31,62
6.	7,733	5,665	31,52	31,62
7.	7,718	5,68	31,66	31,62
8.	7,768	5,70	31,57	31,62
9.	7,666	5,62	31,54	31,62
10.	8,220	6,04	31,61	31,62

Bei den Versuchen 7, 8, 9 und 10 wurde zur Lösung des Natriumacetats 1 ccm einer $^1/_2$ n-Natronlauge zugesetzt.

Aus diesen Versuchen war ersichtlich, daß sich bei der Acetylbestimmung durch Heranziehen eines Basenaustauschers die Verseifung des Esters mit einer konzentrierteren Natronlauge durchführen ließ, wobei die Essigsäure trotzdem mit einer $^1/_{100}$ n-Natronlauge titriert werden konnte.

Die Ausführung der Acetylbestimmung erfuhr daher eine kleine, aber wesentliche Abänderung, die darin bestand, daß von nun an die Verseifung des Esters mit $^1/_2$ n-Natronlauge an Stelle der $^1/_{50}$ n-Natronlauge durchgeführt wurde. Eine genaue Einstellung der $^1/_2$ n-Natronlauge ist nicht notwendig.

Es wird nun folgendermaßen verfahren:

Das Quarzkölbchen wird vor dem Anschalten an den Kühler *DK* mit 1 ccm $^1/_2$ n-Natronlauge beschickt. Die Durchführung der Bestimmung erfolgt auf die bereits beschriebene Weise, lediglich die Verseifungsdauer des Esters verkürzt sich auf 10 Minuten.

Tabelle IV.

Substanz in mg	Verbrauch an $^1/_{100}$ n-NaOH in ccm	CH_3CO gef. in %	CH_3CO ber. in %
Triacetyllävoglucosan			
5,235	5,46	44,87	44,80
5,359	5,59	44,88	44,80
5,250	5,475	44,87	44,80
5,285	5,50	44,78	44,80
5,425	5,655	44,85	44,80
5,322	5,565	44,99	44,80
5,288	5,525	44,95	44,80

Nach dieser Zeit wird das Quarzkölbchen *Qu* vom Kühler *DK* abgenommen, wobei alle hierzu nötigen und bereits geschilderten Maßnahmen berücksichtigt werden müssen. Nachdem der Alkohol abgedampft und das Flüssigkeitsvolumen auf etwa 3 ccm eingeengt ist, kühlt man das Kölbchen unter dem Wasserstrahl ab und gibt soviel vom frisch gewaschenen und abgesaugten Austauscher hinzu, als der Menge von 1,5 g des getrockneten Austauschers entspricht.

Man läßt dann unter öfterem Umschwenken 10 Minuten stehen und filtriert die Lösung in der früher angegebenen Weise durch das Filterröhrchen in ein frisch bereitetes ausgedämpftes Quarzkölbchen. Daran schließt sich nun die Titration mit $^1/_{100}$ n-Natronlauge. Auf diese Weise wurden einige der in Tabelle II sowie sämtliche in Tabelle IV angeführten Acetylwerte erhalten.

Zusammenfassung.

1. Es wird ein kurzer Überblick über die bisher beschriebenen mikrochemischen Methoden zur Bestimmung der Acetylgruppen in organischen Verbindungen gegeben.

2. Erfahrungen, die bei der Ausführung der Acetylbestimmung nach *R. Kuhn* und *H. Roth* gemacht werden konnten, werden mitgeteilt.

3. Das von *K. Freudenberg* und *M. Harder* benützte Prinzip der Verseifung von Acetylderivaten mit p-Toluolsulfosäure bei gleichzeitiger Gegenwart von Alkohol wurde als Grundlage einer mikrochemischen Acetylbestimmung besonders geeignet befunden.

Die von *K. Freudenberg* und *E. Weber* angegebene, auf dem gleichen Prinzip fußende Mikromethode wurde einer Neubearbeitung unterzogen. Es gelang hierbei, einen Apparat zu schaffen, der sich durch seine leichte Handhabung und Bedienung auszeichnet, so daß die Ausführung der mikrochemischen Acetylbestimmung auch weniger geschulten Kräften bei kürzester Anlernzeit übertragen werden kann.

4. Die erzielten Ergebnisse sind leicht reproduzierbar und zeigen eine schöne Übereinstimmung mit den theoretischen Werten. Für die Güte der Methode spricht besonders ihre Eignung zur Bestimmung von Acetylgruppen in Kohlehydratderivaten.

5. Acetylgruppen, die an Stickstoff gebunden sind, sind sehr schwer abspaltbar und benötigen eine sehr lange Verseifungsdauer.

Bei Einhaltung einer Verseifungszeit von 5 bis 6 Stunden und unter Anwendung von 400 mg p-Toluolsulfosäure und Methylalkohol bei sonst gleichbleibender Ausführungsform wurden gute Resultate erhalten.

6. Es konnte gezeigt werden, daß die für quantitative Umsetzungen geeigneten organischen Basenaustauscher bei der Acetylbestimmung mit Erfolg verwendet werden können. Es gelingt so, die zur Verseifung des Esters benützte $^1/_{50}$ n-Natronlauge durch eine $^1/_2$ n-Natronlauge zu ersetzen, wodurch die Verseifungsdauer von einer Stunde auf 10 Minuten verkürzt werden konnte.

Die nach der Verseifung vorliegende, Natriumhydroxyd enthaltende Lösung von Natriumacetat wird mit dem Austauscher behandelt, wobei sämtliche Natriumionen gegen Wasserstoffionen ausgetauscht werden. Nach der Filtration durch ein Filterröhrchen erhält man schließlich eine Lösung von Essigsäure, die mit $^1/_{100}$ n-Natronlauge titriert werden kann.

Résumé *(W)*.

1° On donne une courte vue d'ensemble des méthodes microchimiques parues jusqu'alors pour la détermination du groupe « acétyle » dans des combinaisons organiques.

2° Il est donné connaissance des expériences faites par *R. Kuhn* et *H. Roth* sur la détermination de l'« acétyle ».

3° Le principe de *K. Freudenberg* et *M. Harder*: saponification des dérivés

acétylés avec l'acide p-toluènesulfonique, en présence d'alcool, est particulièrement indiqué pour servir de base à une microdétermination du groupe « acétyle ».

4° Les résultats obtenus peuvent facilement être reproduits et montrent une bonne concordance avec les valeurs théoriques. Quant à l'utilité de la méthode, elle l'est spécialement pour la détermination du groupe « acétyle » dans les dérivés des hydrates de carbone.

5° Les groupes « acétyle », qui sont reliés à l'azote, se séparent difficilement et nécessitent une très longue durée de saponification.

Lorsqu'on fait durer la saponification pendant 5 à 6 heures, et qu'on emploie 400 mg d'acide p-toluènesulfonique et de l'alcool méthylique dans les mêmes conditions d'expérience, on obtient de bons résultats.

6° Il est démontré que l'on peut utiliser avec succès les « échangeurs de bases » (en allemand « Basenaustauscher ») pour des échanges quantitatifs dans les déterminations du groupe « acétyle ». On arrive ainsi à remplacer la soude caustique $\frac{n}{50}$ employée pour la saponification de l'ester, par une soude caustique $\frac{n}{2}$; de ce fait la durée de saponification est réduite d'une heure à 10 minutes.

La solution d'acétate de sodium contenant de l'hydroxyde de sodium qui reste après la saponification, est traitée avec l'« échangeur », de sorte que tous les ions sodium seront échangés contre les ions hydrogène. Après filtration, à travers un tube filtrant, on obtient finalement une solution d'acide acétique qui peut être titrée avec une soude caustique $\frac{n}{100}$.

Aus dem Medizin.-chem. Institut der Universität in Graz.
Direktor: Prof. Dr. *H. Lieb.*

Die Oxydation von Glucose, Galactose, Mannose und Fructose. Mikroanalytische Modellversuche mit Jodsäure.

Von
W. Hurka.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 13. April 1942.)

Bei der Einwirkung eines Gemisches von Kaliumjodat und Schwefelsäure (Jodsäure) auf organische Stoffe kann man bei normalen oder bei erhöhten Temperaturen eine Ausscheidung von elementarem Jod beobachten. Diese Erscheinung beruht auf einer Oxydation der organischen Verbindung durch Jodsäure. Hierbei wird der Kohlenstoff über Kohlenmonoxyd in Kohlendioxyd verwandelt und der Wasserstoff zu Wasser oxydiert. Anderseits wird aus der Jodsäure Jodwasserstoffsäure gebildet und diese durch die meist im Überschuß vorhandene Jodsäure zu elementarem Jod oxydiert. Die Hauptreaktion läßt sich demnach wie folgt formulieren:

$$6\,KJO_3 + 3\,H_2SO_4 = 3\,K_2SO_4 + 3\,H_2O + 3\,J_2 + 15\,O.$$

Für den weitaus größten Teil der Jodsäureoxydationen ist, wenn sie vollständig verlaufen sollen, eine erhöhte Temperatur notwendig. Die Frage, ob das Reaktionsgemisch Kaliumjodat-Schwefelsäure lediglich durch Hitzeeinwirkung eine Zersetzung erleidet, wurde durch *R. Strebinger*[1] geklärt. Er erhitzte 0,2357 g Kaliumjodat mit 30 ccm konz. Schwefelsäure 2 Stunden auf 200° und konnte mit Stärkepapier kein Jod nachweisen. Zur Kontrolle titrierte *Strebinger* das verdünnte und erkaltete Reaktionsgemisch nach Zusatz von überschüssigem Kaliumjodat mit $^1/_{10}$ n-Thiosulfat und fand den Kaliumjodatgehalt unverändert. Diese Befunde kann ich bestätigen. In einem Mikrobombenrohr wurden 40 mg Kaliumjodat mit 2 ccm 50%iger Schwefelsäure versetzt, das Bombenrohr zugeschmolzen und im elektrischen Trockenschrank 14 Stunden auf 185° erhitzt. Der Inhalt des Bombenrohres wurde darauf in einem

[1] *R. Strebinger*, Z. analyt. Chem. 58, 97 (1919).

Kolben mehrere Minuten gekocht, um gegebenenfalls ausgeschiedenes Jod zu vertreiben. Nach dem Erkalten des Reaktionsgemisches wurde überschüssiges Kaliumjodid zugesetzt und nach 5 Minuten mit $^1/_{100}$ n-Thiosulfat titriert. Die in mehreren Reihen durchgeführten Untersuchungen zeigten stets, daß unter diesen Bedingungen keine Zersetzung der Jodsäure stattfindet.

Die Beobachtungen verschiedener Autoren bei der Oxydation organischer Substanzen mit Jodsäure sind zum Teil recht verschieden und widersprechen einander häufig. Dies mag darin liegen, daß bei verschiedenen Wasserstoffionenkonzentrationen (Schwefelsäure) und Temperaturen gearbeitet wurde. Nach meinen Versuchen ist es sicher, daß die Kohlehydrate bei Anwendung von 64- bis 95%iger Schwefelsäure und einer Temperatur von 130° vollständig oxydiert werden.

Die Endprodukte der Reaktion sind bei der Oxydation der Kohlehydrate Kohlendioxyd und Wasser. Nach anderen Forschern, z. B. *Strebinger*, und meinen eigenen Beobachtungen kann neben Kohlendioxyd auch Kohlenmonoxyd entstehen. Die Menge des Kohlenmonoxyds kann mitunter recht beträchtlich sein und den quantitativen Ablauf der Reaktion unsicher, wenn nicht unmöglich machen. Aus diesem Grunde sind *mikroanalytische* Sauerstoffbestimmungen durch Oxydation organischer Substanzen mit Jodsäure namentlich dann mit einer gewissen Vorsicht zu betrachten, wenn nicht für eine Oxydation von entstehendem Kohlenmonoxyd gesorgt wird. Für die makroanalytische Bearbeitung dieses Problems scheint dies nach den Analysenergebnissen von *Strebinger* nicht streng zu gelten. Wie sehr der quantitative Verlauf der Oxydation von den Reaktionsbedingungen abhängt (Säurekonzentration, Temperatureinfluß), haben die Untersuchungen von *Lémoine*[1] gezeigt.

Es wurde daher zunächst das Verhalten der Hexosen gegen Jodsäure unter drei verschiedenen Bedingungen untersucht.

A. In einen Mikro-Kjeldahlkolben werden etwa 40 mg Kaliumjodat und etwa 3,500 mg Hexose eingewogen. Hierauf werden durch 0,5 ccm Wasser die Hexose und ein Teil des Kaliumjodats in Lösung gebracht. Läßt man nun konz. Schwefelsäure tropfenweise zufließen, so sieht man an der Eintropfstelle namentlich bei der Fructose und Mannose eine mitunter ziemlich starke, an der Jodausscheidung kenntliche Reaktion. Die Glucose und die Galactose zeigen diese Erscheinung nur ausnahmsweise. Beim nachfolgenden Erhitzen auf die Reaktionstemperatur zeigt es sich, daß eine quantitative Oxydation unter den gegebenen Bedingungen nicht möglich ist. Am weitesten weicht, wie nach den vorangehenden Ausführungen zu erwarten ist, die Fructose von den theoretischen Werten ab. Dies könnte man in der Weise erklären, daß unter diesen Bedingungen

[1] *G. Lémoine*, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **171**, 1094 (1920).

bei der leicht oxydablen Fructose beträchtliche Kohlenmonoxydmengen gebildet werden, die für das weitere Oxydationsergebnis verloren sind. Die Galactose, bei der diese Erscheinung nur ausnahmsweise gefunden wurde, liefert Werte, die der Theorie am nächsten kommen. Bei ihr dürfte demnach die Bildung von Kohlenmonoxyd unter diesen Bedingungen nur untergeordnete Bedeutung haben.

B. Zu den im Kjeldahlkölbchen befindlichen Einwaagen (ohne Wasser) wurden 1,5 ccm 64%iger Schwefelsäure zugesetzt. Es trat nur bei der Mannose nach kurzer Zeit Jodentwicklung ein, während die übrigen Kohlehydrate keine Reaktion zeigten. Nun wurde so lange auf die gewünschte Temperatur erhitzt, bis keine Jodentwicklung mehr zu beobachten war. Die Oxydation dauerte namentlich bei 90° mehrere Stunden. Am Ende der Reaktion war der größte Teil des Wassers verdampft und die Säure wesentlich konzentrierter. Es zeigte sich, daß eine quantitative Oxydation bei 90° trotz mehrstündiger Reaktion nicht möglich ist. Bei dieser Temperatur weicht die Fructose am weitesten von der Theorie ab (— 15,5%). Hierfür ließe sich folgende Erklärung geben: 1. Die Fructose setzt dem oxydierenden Einfluß der Jodsäure den größten Widerstand entgegen. 2. Die Fructose liefert am meisten Kohlenmonoxyd und dadurch zu geringe Oxydationswerte. 3. Die Temperatur war zu niedrig. 4. Die Reaktionsdauer war zu kurz (1 Stunde). Da, wie in den späteren Untersuchungen gezeigt werden kann, die Fructose zu den leichter oxydierbaren Kohlehydraten gehört, kann Punkt 1 ausgeschlossen werden. Im wesentlichen handelt es sich darum, daß das Oxydationspotential unter diesen Umständen zu klein ist. Dann folgen der Reihe nach Glucose, Mannose und Galactose. Die letztgenannte Hexose gibt die der Theorie am nächsten kommenden Werte. Dieses Verhalten wird auch bei höheren Temperaturen bestätigt. Unter den Versuchsbedingungen B bei 100° weicht die Fructose am weitesten von dem geforderten Oxydationswert ab, während die Galactose praktisch wieder am besten oxydiert wird. Bei 130° (Versuchsbedingung B) liegen die erhaltenen Werte ziemlich nahe beisammen, spezifische Unterschiede treten anscheinend nicht mehr auf. Am nächsten kommt der Theorie wieder die Galactose mit einer Abweichung von nur — 0,8% und die Glucose mit — 1,3%. Diese Ergebnisse besagen, daß bei Versuchsbedingung B die Oxydation der Kohlehydrate bei 130° annähernd quantitativ verlaufen ist.

C. Für größere Reihenuntersuchungen erwies sich die Versuchsbedingung B als zu zeitraubend. Es wurden statt dessen Jodat-Schwefelsäure-Lösungen von genau bekanntem Jodat- und Schwefelsäuregehalt hergestellt. Der Jodatgehalt betrug etwa 10 mg je Kubikzentimeter, der Schwefelsäuregehalt in den drei untersuchten Fällen 64%, 53% und 41%. 4 ccm Jodat-Schwefelsäure und 1 ccm Hexoselösung (1 ccm =

= 3,500 mg Hexose) wurden vermischt und dann auf die entsprechende Reaktionstemperatur gebracht: Reaktionsdauer 1 Stunde.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen zeigten, daß die Oxydation der Hexosen sehr stark von der Temperatur und der Wasserstoffionenkonzentration abhängig ist, was an anderen organischen Verbindungen bereits beobachtet wurde. Von der Konfiguration abhängige Unterschiede ließen sich mit Sicherheit nicht feststellen.

Nachdem auf diese Weise gefunden worden war, daß bei einer Trockenschranktemperatur von 130° und einem Schwefelsäureanfangsgehalt von 41% bei genügend langer Reaktion (18 bis 21 Stunden) die Hexosen quantitativ oxydiert wurden, sollte untersucht werden, inwieweit eine konfigurative Abhängigkeit bei dieser Art der Oxydation vorliegt. *I. W. Roger* und *M. A. Woods*[1] haben bei ihren Arbeiten mit Jodsäure-Schwefelsäure (konz. Schwefelsäure und 100%igem Überschuß an Kaliumjodat über die theoretische Menge) einen selektiven Einfluß der Jodsäure festgestellt. Bei der oben beschriebenen Methodik war dies nur in ganz beschränktem Maße erkennbar. Auf Grund der erwähnten Beobachtung, daß manche Kohlehydrate in der Kälte verschieden reagieren, wurde versucht, den zeitlichen Verlauf der Jodsäurereaktion zu untersuchen. Zu diesem Zweck mußte eine Wasserstoffionenkonzentration gewählt werden, bei der die Reaktion mit einer gut meßbaren Geschwindigkeit verläuft. Als sehr günstig erwies sich die Trockenschranktemperatur von etwa 130° und ein anfänglicher Schwefelsäuregehalt im Reaktionsgemisch von 41%.

Methodik. Zur Verwendung gelangten Lösungen von Glucose, Galactose, Mannose und Fructose (1 ccm = 3,500 mg Hexose). In 4 ccm Jodat-Schwefelsäure waren genau 43,419 mg Kaliumjodat enthalten. 4 ccm Oxydationsgemisch und 1 ccm Hexoselösung wurden getrennt in Hartglasröhrchen mit Schnabel pipettiert und während 20 Minuten im elektrischen Heizofen bei einer Temperatur von 130° stehengelassen. Dann wurde das Oxydationsgemisch in die Hexoselösung rasch eingegossen, einmal gründlich durchgemischt und die Reaktionsdauer gemessen. Der Schwefelsäuregehalt betrug anfänglich 41%. Nach Ablauf der Zeit wurde die Reaktionsflüssigkeit mit 100 ccm kaltem dest. Wasser in einen 500-ccm-Rundkolben eingegossen und so die Reaktion plötzlich abgebremst. Das ausgeschiedene Jod wurde durch Kochen der Lösung bis zum Farblosswerden vertrieben. Das unverbrauchte Kaliumjodat wurde wie üblich jodometrisch erfaßt.

Berechnung. 3,500 mg Hexose entsprechen einer Jodmenge, die 55,96 ccm $^1/_{100}$ n-Thiosulfat äquivalent ist. Die gesamte Kaliumjodatmenge verbrauchte 121,73 ccm $^1/_{100}$ n-Thiosulfat. Durch Abziehen der

[1] *I. W. Roger* und *M. A. Woods*, J. Amer. chem. Soc. 59, 1408 (1937).

gefundenen Kubikzentimeter von 121,73 wurde der Wert erhalten, der der von der Hexose tatsächlich verbrauchten Jodatmenge entspricht (Oxydationswert). Die Oxydation der vier Hexosen wurde in folgenden Zeitabschnitten untersucht: 1, 2, 5, 15, 30, 60 Minuten, 2, 3, 5, 18 und 21 Stunden. In einzelnen Fällen (Glucose) wurden noch mehr Werte ermittelt. Die Ergebnisse sind in Abb. 1 dargestellt. Hierbei ergab sich als auffälligster Befund, daß die Oxydation nicht kontinuierlich, sondern *stufenweise* verläuft.

Die Glucosekurve zeigt, daß bei einer Reaktionsdauer von 1 Minute praktisch keine Reaktion vorhanden ist. In der 2. Minute beginnt bereits

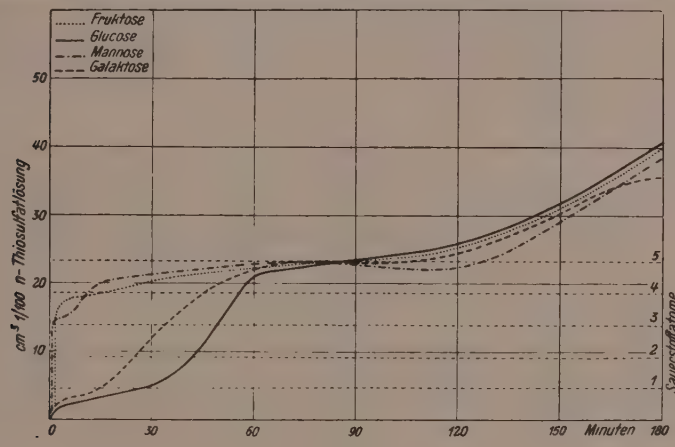

Abb. 1.

eine lebhafte Reaktion. Die folgenden 3 Minuten zeigen keine Besonderheiten. Zwischen 30 Minuten und 1 Stunde erfolgt ein starker Anstieg, es wird viermal soviel Kaliumjodat verbraucht als bei 30 Minuten. Die Zeit zwischen 1 und 2 Stunden ist bei allen untersuchten Hexosen, fast möchte man meinen, durch einen Stillstand der Reaktion gekennzeichnet. Die Glucosekurve ist von den vier Hexosekurven am Anfang am flachsten, ein Befund, der für die Gleichmäßigkeit der Reaktion spricht. Nach dieser Verlangsamung der Reaktion folgt vom Beginn bis zum Ende der 3. Stunde ein neuerlicher Anstieg. Zwischen der 3. und 5. Stunde geht eine stetige, langsame Oxydation vor sich, die bei 18 Stunden den theoretischen Wert erreicht. Die Glucosekurve zeigt am Anfang ein *langsames* Anlaufen der Reaktion, den größten Anstieg zwischen 30 und 60 Minuten und die stärkste „Hemmung" zwischen der 1. und 2. Stunde.

Die Galactosekurve zeigt eine sehr große Ähnlichkeit mit der Glucosekurve. Die Mannosekurve verläuft anfänglich ganz anders als die beiden

vorigen. Sie zeigt die schärfsten Unterschiede. Bereits nach 1 Minute ist etwa zwölfmal soviel Mannose oxydiert als Glucose. Diese Geschwindigkeit bleibt auch in der 2. Minute bestehen. Es wird etwa siebenmal mehr Mannose oxydiert als Glucose und siebenmal mehr als Galactose. In der 5. Minute ist die Oxydation immerhin noch etwa viermal so groß als bei der Glucose und Galactose. Ähnliche Verhältnisse zeigen sich nach 15 Minuten. In der 30. Minute ist der Unterschied schon etwas geringer und bei 60 Minuten liegen die Hexosen bezüglich ihres Oxydationswertes alle in der Nähe desselben Wertes. Bei 2 Stunden ist die Oxydation bei allen Hexosen am schwächsten, um dann bei länger dauernder Reaktion keine Besonderheiten mehr zu zeigen. Die Oxydation der Mannose ist also durch ihren augenblicklich einsetzenden Verlauf charakterisiert. Erst in der 60. Minute wird sie von der Glucose bzw. Galactose eingeholt.

Fructosekurve: Ihr Verlauf ist dem der Mannosekurve sehr ähnlich. Der Anlauf der Oxydation ist langsamer, erreicht aber bereits in der 5. Minute die gleiche Geschwindigkeit wie bei der Mannose.

Abschließend kann man feststellen, daß zwei Kurventypen auftreten, der Mannosetyp und der Glucosetyp. Mannose und Fructose einerseits, Glucose und Galactose anderseits zeigen große Ähnlichkeit. Bemerkenswert ist, daß nach einer Reaktionsdauer von 60 Minuten ein Zusammenlaufen der Kurven in einem Punkt stattfindet.

Die Reproduzierbarkeit der Werte ist bei geringer Reaktionsdauer keine gute, doch läßt sich der Gesamtcharakter der Kurve stets wieder darstellen. Durch nicht ausschaltbare Nebenreaktionen ist eine Mehrdeutigkeit möglich.

Theoretische Folgerungen.

Hinsichtlich der theoretischen Folgerungen muß man berücksichtigen, daß bei der vollkommenen Oxydation der Hexosemolekel zwölf Sauerstoffatome benötigt werden. Dividiert man die zur Oxydation von 3,500 mg Hexose erforderliche Kaliumjodatmenge oder, besser, die dieser Menge entsprechende Kubikzentimeteranzahl $^1/_{100}$ n-Thiosulfat durch die Zahl 12, so erhält man, da die von der Theorie geforderte Kubikzentimeteranzahl 55,96 beträgt, einen Verbrauch von 4,66 ccm $^1/_{100}$ n-Thiosulfat für ein zugeführtes Sauerstoffatom. Trägt man die Zeit in Minuten gegen die einem Sauerstoffatom entsprechende Thiosulfatmenge auf (4,66 ccm), wie dies in der Abb. 1 geschah, so kommt man zu folgender Deutung der Glucosekurve. Die erste Stufe entspricht ungefähr einem aufgenommenen Sauerstoffatom. Dieses läßt sich ohne weiteres durch die Überführung der Aldehydgruppe in eine Säuregruppe deuten. Ähnliche Beobachtungen sind mit anderen Oxydationsmitteln bereits gemacht worden.

So fanden *H. Hlasiwetz* und *I. Habermann*[1] beim Durchleiten von Chlor, *M. Hönig*,[2] *H. Kiliani*,[3] *S. Kleemann*[4] und auch *A. Herzfeld*[5] beim Einwirken von Brom auf eine wäßrige Hexoselösung die Bildung von d-Gluconsäure. Bezüglich der Bildung eines d-Glucosons siehe *G. Ciamician* und *P. Silber*.[6] *A. Jolles*[7] erhält Glucuronsäure. Die Bildung von Gluconsäure unter Einwirkung von borathaltiger Jodlösung beschreibt *G. Romijn*.[8] *H. Kiliani*[3] und *C. Neuberg*[9] finden, daß sich bei der Einwirkung von Salpetersäure der Dichte 1,2 bzw. 1,15 d-Zuckersäure bildet. *C. Neuberg*[9] findet außerdem noch eine Säure der Formel $C_6H_{10}O_7$. *H. Kiliani*[10] findet weiter, daß bei der Einwirkung von Salpetersäure neben der Zuckersäure auch noch eine 2-Keto-d-Gluconsäure entsteht.

Die Kurve flacht dann ab, es kommt gleichzeitig zu einer Konzentrierung der Säure. Die Oxydation zeigt nach der Aufnahme von weiteren vier Sauerstoffatomen einen deutlichen Haltepunkt. Man könnte dies vielleicht durch die Annahme erklären, daß zunächst Decarboxylierung eintritt und dann, in der Zeit zwischen der 30. und der 60. Minute, eine Bildung höherer Oxydationsprodukte (Spaltprodukte) stattfindet.

Die Galactose nimmt ebenfalls sprunghaft ein Sauerstoffatom auf, dürfte also in die entsprechende Galactonsäure übergehen (Galactosonbildung). Der weitere Verlauf ist der Glucosekurve ähnlich. Nach 60 Minuten tritt eine ausgeprägte Stufe auf, der wieder eine Sauerstoffaufnahme von insgesamt 5 Atomen entspricht.

Die Mannose nimmt dieser Deutung entsprechend bereits in den ersten 5 Minuten drei Sauerstoffatome auf. Ein Sauerstoffatom könnte zur Bildung der Mannonsäure dienen. Die gleichzeitig aufgenommenen zwei weiteren Sauerstoffatome werden möglicherweise zur Oxydation der primären Alkoholgruppe verwendet. Demnach lägen hier bereits in der 5. Minute die Oxydationsprodukte vor, die bei der Glucose und Galactose erst nach der 40. Minute gebildet worden sind (jedoch ist dies nicht die einzig mögliche Deutung). Dann erfolgt eine neuerliche Aufnahme von einem Sauerstoffatom. Man könnte aus dem Gesamtbild der Kurve bereits an das Einsetzen des kontinuierlichen Teiles der Oxydationsphase denken, nämlich überwiegende Bildung von Spaltprodukten. Bei 60 Minuten wurden insgesamt fünf Sauerstoffatome aufgenommen.

Die Fructose nimmt sofort (5 Minuten) vier Sauerstoffatome auf. Diese Sauerstoffatome könnten durch die Bildung einer Erythronsäure,

---

[1] *H. Hlasiwetz* und *I. Habermann*, Liebigs Ann. Chem. **155**, 123 (1870).
[2] *M. Hönig*, nach Chem. Zbl. **1880**, 241.
[3] *H. Kiliani*, Liebigs Ann. Chem. **205**, 182 (1880).
[4] *S. Kleemann*, Ber. dtsch. chem. Ges. **17**, 1298 (1884).
[5] *A. Herzfeld*, Liebigs Ann. Chem. **220**, 364 (1883).
[6] *G. Ciamician* und *P. Silber*, Ber. dtsch. chem. Ges. **44**, 3898 (1913).
[7] *A. Jolles*, Mh. Chem. **32**, 625 (1911); Biochem. Z. **34**, 243 (1911).
[8] *G. Romijn*, Z. analyt. Chem. **36**, 349 (1897).
[9] *C. Neuberg*, Biochem. Z. **28**, 356 (1910).
[10] *H. Kiliani*, Ber. dtsch. chem. Ges. **55**, 75 (1922).

Kohlendioxyd und Kohlenmonoxyd erklärt werden (siehe *M. Hönig*,[1] *A. Herzfeld*,[2] *H. Winter*[3] und *O. Ruff*.[4] Diese Deutung findet dadurch eine Stütze, daß sich die Fructose am schlechtesten bei den Versuchsbedingungen A und B oxydieren ließ. Das Kohlenmonoxyd kann offenbar bei etwas rascherer Bildung nur zum Teil von der Oxydation erfaßt werden.

Es sei an dieser Stelle kurz auf die von anderer Seite mit verschiedenen Oxydationsmitteln vorgenommenen Untersuchungen hingewiesen. *H. A. Spoehr*[5] findet, daß bei der Oxydation von Glucose, Fructose und anderen Kohlehydraten mit Luft, bei Anwesenheit von Phosphat, die Fructose fünfmal so rasch oxydiert wird als die Glucose. *W. L. Evans* und Mitarbeiter[6] finden bei der Oxydation von Glucose, Fructose und Galactose mit ungesättigter Kupferacetatlösung bei der Fructose die größte Reaktionsgeschwindigkeit. *F. M. Kuen*[7] berichtet, daß Wasserstoffperoxyd bei neutraler Reaktion die Fructose stärker oxydiert als die Glucose. *E. F. Degering*[8] teilt mit, daß sich die von ihm untersuchten Zucker bei der Oxydation mit Sauerstoff in Anwesenheit von Eisenphosphaten hinsichtlich der Leichtigkeit der Oxydation in folgende Reihe einordnen lassen: Fructose, Mannose, Glucose, Arabinose, Gluconsäure usw. *H. S. Isbell*[9] zeigt, daß α- und β-Lactose durch Bromwasser bei Anwesenheit von Bariumcarbonat und Kohlendioxyd ($p_H = 6$) verschieden rasch oxydiert werden. So werden unter diesen Bedingungen von der α-Lactose nach 3 Minuten 50%, von der β-Lactose 95% oxydiert. Diese Empfindlichkeit und Spezifität gegenüber verhältnismäßig rohen Eingriffen zeigt in aller Deutlichkeit, daß der Ablauf der Oxydationsvorgänge über die verschiedensten Umlagerungsformen der Hexosen verlaufen muß und sich dem jeweils geforderten Energiebedarf durch Wahl der Umlagerungsform entsprechender Labilität weitgehendst anpassen dürfte. *N. Mayer-Reich*[10] findet, daß die Fructose ohne vorherige Aktivierung (Kochen mit $^1/_{10}$ n-Natronlauge) Sauerstoff aufnimmt, die Aldosen diese Eigenschaft nicht zeigen. *K. Myrbäck*[11] weist ebenfalls auf die großen

---

[1] *M. Hönig*, Ber. dtsch. chem. Ges. **19**, 171 (1886).
[2] *A. Herzfeld*, Ber. dtsch. chem. Ges. **19**, 390 (1886); Liebigs Ann. Chem. **244**, 291 (1888).
[3] *H. Winter*, Ber. dtsch. chem. Ges. **19**, 390 (1886).
[4] *O. Ruff*, Ber. dtsch. chem. Ges. **32**, 3673 (1899).
[5] *H. A. Spoehr*, J. Amer. chem. Soc. **46**, 1494 (1924).
[6] *W. L. Evans*, *R. H. Edgar* und *G. Hoff*, J. Amer. chem. Soc. **48**, 2665 (1926). — *W. L. Evans* und Mitarbeiter, J. Amer. chem. Soc. **50**, 2267 (1928).
[7] *F. M. Kuen*, Biochem. Z. **215**, 12 (1929).
[8] *E. F. Degering* und *F. W. Upson*, J. biol. Chemistry **94**, 423 (1931).
[9] *H. S. Isbell*, J. Amer. chem. Soc. **54**, 1692 (1932).
[10] *N. Mayer-Reich*, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **196**, 1337 (1933).
[11] *K. Myrbäck*, zit. nach Chem. Zbl. **1940 I**, 371, u. a.

Unterschiede in der Oxydationsgeschwindigkeit bei den Hexosen hin. *M. R. Everett* und *F. Shepphand*[1] finden, daß d-, l- und meso-Tartrat *Folin-Wu*-Reagens von der d-Fructose und d-Mannose stärker reduziert wird als von der d-Galactose. Die d-Glucose zeigt hingegen eine geringe Spezifität.

Über die entstehenden Oxydationsprodukte wird folgendes mitgeteilt: *W. L. Evans* und Mitarbeiter finden die Bildung von Hexosonen; ein Galactoson konnte nicht isoliert werden. *Kuen* beschreibt die Bildung geringer Kohlenmonoxydmengen neben anderen Oxydationsprodukten. Auf die Bildung von Kohlenmonoxyd wurde in der Literatur[2] schon öfters hingewiesen. *M. Hönig* und *W. Ruziczka*[3] finden, daß die Fructose mit Brom bei Zusatz von Carbonat zu Trioxybuttersäure oxydiert wird. *H. A. Spoehr*[4] fand bei Anwendung von Wasserstoffperoxyd diesen Körper nicht. *K. Bernhauer* und *L. Nistler*,[5] *K. Bernhauer* und *H. Wolf*[6] finden bei der Oxydation der Glucose, bei Abwesenheit von Carbonaten, die Bildung von Pentosen und reichliche Mengen von Oxysäuren. *H. S. Isbell* und *C. S. Hudson*[7] finden, daß die 1,5-Glucose bei der Oxydation mit Bromwasser direkt in das 1,5-Lacton übergeführt wird. *W. E. Stokes* und *A. H. Peter*[8] beschreiben die Bildung von Zuckersäure, Weinsäure und Oxalsäure, wenn mit konz. Salpetersäure bei Anwesenheit einer 3%igen Mangan(II)-chloridlösung oxydiert wird. *Röhm* und *Haas Co.*[9] finden bei der elektrolytischen Oxydation der entsprechenden Hexosen Galactonsäure und Fructonsäure. *H. Kiliani*[10] beschreibt ebenfalls die Bildung von d-Galactonsäure bei der elektrolytischen Oxydation. *H. S. Isbell* und *H. I. Frush*[11] finden bei der elektrolytischen Oxydation der Hexosen in Anwesenheit von Calciumcarbonat und eines Bromids in 100%iger Ausbeute Glucon-, Galacton- und Mannonsäure. *J. P. Hart* und *M. R. Everett*[12] beschreiben die Bildung einer Keturonsäure bei der Einwirkung von Brom auf Kohlenhydrate. *K. G. Busch* und Mitarbeiter[13] machen wahrscheinlich, daß bei der Oxydation von Mannose und Arabinose mit Silberoxyd in Gegenwart von Kalilauge

---

[1] *M. R. Everett* und *F. Shepphand*, J. Amer. chem. Soc. **60**, 1792 (1938).
[2] *Beilsteins* Hdb. d. org. Chem., Bd. 31, 4. Aufl. Berlin 1938.
[3] *M. Hönig* und *W. Ruziczka*, Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 1648 (1930).
[4] *H. A. Spoehr*, Amer. chem. J. **43**, 227 (1910).
[5] *K. Bernhauer* und *J. Nistler*, Biochem. Z. **205**, 230 (1929).
[6] *K. Bernhauer* und *H. Wolf*, unter Mitarbeit von *B. Görlich* und *F. Vecera*, Biochem. Z. **212**, 443 (1929). S. auch andere Arbeiten von *Bernhauer*.
[7] *H. S. Isbell* und *C. S. Hudson*, Bur. Standards J. Res. **8**, 327 (1932).
[8] *W. E. Stokes* und *A. H. Peter*, zit. nach Chem. Zbl. **1932** II, 3305.
[9] *Röhm* und *Haas Co.*, Chem. Zbl. **1932** II, 2727.
[10] *H. Kiliani*, Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 1269 (1932).
[11] *H. S. Isbell* und *H. I. Frush*, Bur. Standards J. Res. **6**, 1145 (1931).
[12] *J. P. Hart* und *M. R. Everett*, J. Amer. chem. Soc. **61**, 1822 (1939).
[13] *K. G. Busch* und Mitarbeiter, J. org. Chemistry **1**, 1 (1936). S. auch: *J. Parrod*, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **212**, 610 (1941).

je ein Mol Arabinose bzw. Erythrose und Formaldehyd gebildet werden sollen. Fructose soll im ersten Stadium in Glykolaldehyd und eine Tetrose zerfallen. Die Glucose soll nach verschiedenen Richtungen hin oxydiert werden. Bezüglich der Umlagerungsformen, an denen die Oxydation angreift, sind *W. L. Evans* und Mitarbeiter (a. a. O.), *E. F. Degering* und *F. W. Upson* (a. a. O.) der Ansicht, daß dies die Endiolformen sind. Die letzteren Verfasser teilen mit, daß die Oxydationsgeschwindigkeit von dem Grad der Enolisierung abhängt. Auf die biologische Deutung dieser Ergebnisse soll an anderer Stelle eingegangen werden.

Fräulein *G. Jäger* möchte ich auch an dieser Stelle für die Mitarbeit bei zahlreichen Analysen danken.

Zusammenfassung.

1. Es wird die Oxydation der Kohlehydrate Glucose, Galactose, Mannose und Fructose mit Jodsäure bei verschiedenen Reaktionsbedingungen (Einfluß der Temperatur, Zeit und der Wasserstoffionenkonzentration) untersucht. Es wird an Hand von drei Reaktionsbedingungen die große Abhängigkeit dieser Oxydationsreaktionen von der Art der Säurezufuhr gezeigt.

2. Der zeitliche Verlauf der Oxydation der Kohlehydrate wird in einem großen Intervall untersucht und dabei gefunden, daß in der Oxydationsgeschwindigkeit der einzelnen Hexosen große Unterschiede bestehen. Glucose und Galactose zeigen eine mehr langsame Oxydation, während Mannose und Fructose durch die große Anfangsgeschwindigkeit der Oxydation, die ein Vielfaches der Anfangsoxydation der Glucose bzw. Galactose beträgt, auffallen. Als Besonderheit wird ein stufenweiser Verlauf der Oxydation gefunden.

3. Die theoretische Deutung der Versuche ergibt, daß die stufenweise Oxydation wahrscheinlich durch die Aufnahme der einzelnen Sauerstoffatome zu erklären ist. Es werden die möglichen Oxydationsprodukte erörtert.

Résumé *(W)*.

1° L'oxydation des hydrates de carbone (glucose, galactose, mannose et fructose) avec l'acide iodique a été étudiée en fonction des différentes conditions d'expérience (influence de la température, du temps et de la concentration d'ions hydrogène). On montre, en faisant varier trois facteurs, combien ces réactions d'oxydation dépendent du genre d'acide additionné.

2° La durée d'oxydation des hydrates de carbonne a été étudiée au cours d'un long intervalle, et l'on a trouvé de grandes différences de vitesse d'oxydation pour les différents hexoses. Le glucose et le galactose montrent une oxydation plus lente, tandisque le mannose et le fructose se distinguent par une vitesse plus grande qui provient du fait que la vitesse du début d'oxydation constitue un multiple de celle du glucose ou du galactose.

3° Il résulte de l'interprétation théorique des essais, que cette oxydation par degrés s'explique probablement par l'absorption des atomes d'oxygène, séparément. Les produits d'oxydation possibles sont également mentionnés.

Buchbesprechungen.

M. Lecat: **L'Azéotropie.** La Tension de Vapeur des Mélanges de Liquides, II. Bd. (1932—1941). X und 128 S. Brüssel: M. Lamertin. 1942.

Als Vorläufer eines vollständigen Tabellenwerkes über die Dampfspannungen flüssiger Mischungen hat der Verfasser vor 10 Jahren in einem „L'Azéotropisme" betitelten Buch die Weltliteratur über dieses Gebiet erstmalig zusammengestellt. Jetzt folgt in friedensmäßig guter Ausstattung (einseitig bedruckt) und ebenso sorgfältig und offensichtlich vollständig bearbeitet ein zweiter Band. Die alphabetische Ordnung ist wieder dreifach: nach Verfassernamen, nach dem Zeitpunkt der Veröffentlichung und nach den Zeitschriften. Die Patente sind aufgenommen. Die Erscheinungen der Azeotropie werden in der Analyse noch wenig, wahrscheinlich zu wenig ausgenützt. Die von *Lecat* angekündigten, bald erscheinenden Tafeln der azeotropen binären Mischungen werden jedenfalls für dieses Gebiet eine Grundlage schaffen, die seine Verwertung in jeder Richtung ganz erheblich erleichtern dürfte, wie dies bereits durch die vorliegenden Bibliographien weitgehend der Fall ist. *L. Ebert*-Wien.

Gustav Mie: **Lehrbuch der Elektrizität und des Magnetismus.** Eine Experimentalphysik des Weltäthers für Physiker, Chemiker, Elektrotechniker. Zweite, vollständig umgearbeitete Auflage. Mit 318 Abbildungen, XII, 638 S. Stuttgart: F. Enke. 1941. RM 46,—, geb. RM 49.—.

Liest man das Vorwort zur ersten Auflage, die vor rund 30 Jahren erschienen ist, so erkennt man, daß der Verfasser zu der Minderheit gehört, die unbeirrt von der Mode der Abschaffung des Äthers die ewigen Grundlagen aller Naturforschung nie aus den Augen verlor. Es wird uns in diesem Lehrbuch Gedankengut vermittelt, das ein Mentor der deutschen Physik bis auf unsere Zeit der Selbstbesinnung bewahrte. Was der Titel, auch der Untertitel, verspricht, das hält das ganze Buch in jeder Hinsicht. Die große Schau geht nie verloren, denn der Gegenstand kommt eingespannt in den Rahmen der ganzen Physik zur Darstellung, die für jeden von einer erfreuenden, durchsichtigen Klarheit ist, weil anschauliche und mathematische Bilder mit der gleichen Überlegenheit gehandhabt werden. Dies gilt derart gleichmäßig für alle Teile des Werkes, daß man sich nicht entschließen kann, einen Teil besonders hervorzuheben.

Für besonders in dieser Richtung Interessierte sei bemerkt, daß die Darstellung noch das spezielle Relativitätsprinzip und die Quantenphysik entsprechend der Bedeutung für die Physik des Äthers behandelt, jawohl, Relativitätsprinzip und Äther! — *Mie* ist eben stets Physiker geblieben. Angesichts seiner Darstellung scheint es mir fast unmöglich, in die Mißverständnisse zu verfallen, die die „populäre" Relativitätsliteratur leider so emsig gepflegt hat. Doch zum Hauptzweck des Werkes: Auch dem Nicht-

physiker, der eine ernstliche Vertiefung seiner Kenntnisse anstrebt, kann dieses Lehrbuch bestens empfohlen werden, erscheint es doch dank der meisterhaften Darstellung besonders geeignet, auch ohne eine entsprechende Vorlesung, also zum reinen Selbststudium verwendet zu werden. Man darf von diesem Buch wohl die Behauptung wagen, daß es auch in unserer raschlebigen Zeit in 10 oder 20 Jahren noch ungeschmälert seinen Wert haben wird, was mit Rücksicht auf die überschnelle Entwicklung des Gebietes vom physikalischen Schrifttum sonst wohl nur zum geringeren Teil gesagt werden kann. *G. Kirsch*-Wien.

Nikolaus Riehl: **Physik und technische Anwendungen der Lumineszenz.** (Technische Physik in Einzeldarstellungen, Heft 3.) Mit 83 Abb., VII und 218 S. Berlin: Springer. 1941. RM 21,—, geb. RM 22,80.

Die Leuchtstoffe gewannen im letzten Jahrzehnt große technische Bedeutung. Mit dem Wachsen des Umfanges der Anwendung hielt die wissenschaftliche Erforschung der physikalischen Vorgänge bei der Absorption und Emission der Strahlung Schritt. Es ist daher sehr zu begrüßen, daß der Verfasser eine Darstellung des Gebietes vorlegt, die auf den Ergebnissen der sehr intensiven Forschung der letzten Jahre aufgebaut ist. Wie jedes Buch, das von einem hervorragenden Fachmann mitten aus seiner Arbeit heraus geschrieben ist, so trägt auch dieses eine persönlich gefärbte Note, die besonders in der Auswahl des Stoffes zum Ausdruck kommt. Die Darstellung selbst gewinnt dadurch an Lebendigkeit. Auch war es nicht die Absicht des Verfassers, wie er es selbst in dem Vorwort ausspricht, ein Handbuch der Lumineszenz zu schreiben, sondern er wollte eine geschlossene, übersichtliche Darstellung des Gebietes vorlegen. Gerade dafür wird ihm aber jeder dankbar sein, der eine mit Kritik zusammengestellte Übersicht sucht.

Bei der Einteilung des Stoffes könnte man wünschen, daß die Theorie an den Anfang gestellt wird, so daß sich schon bei der Besprechung der experimentellen Ergebnisse gleichzeitig auch ihre Erklärung geben läßt.

J. Schintlmeister-Wien.

A. Skrabal: **Homogenkinetik.** Experimentelle und rechnerische Grundlagen der klassischen chemischen Kinetik homogener Systeme (Bd. V der Sammlung: Die chemische Reaktion, herausgegeben von *K. F. Bonhoeffer*). Mit 1 Abb., XIV und 231 S. Dresden und Leipzig: Th. Steinkopff. 1941. Br. RM 20,—.

Gute Monographien gelten mit Recht als die besten Hilfsmittel, sich über einzelne Fachgebiete rasch und gründlich zu unterrichten. Die deutsche speziell der Kinetik gewidmete Buchliteratur ist bisher nicht all zu umfangreich. Es war in dieser Lage ein besonders guter Griff des Herausgebers der ausgezeichneten Sammlung „Die Chemische Reaktion", *Skrabal* zu einer zusammenfassenden Darstellung seines ureigenen Arbeitsfeldes zu veranlassen, um so mehr als damit der Umfang und die Tiefe seiner eigenen jahrzehntelangen unermüdlichen Förderung der Kinetik in Lösungen eindrucksvoll verdeutlicht wird. Speziell für den Analytiker bietet die Kinetik durchaus nicht nur Aufgaben, zu deren Bewältigung er zu Hilfe gerufen wird, sondern auch manche heute noch nicht ausgeschöpften Möglichkeiten, neue analytische Methoden zu entwickeln, wie etwa den Nachweis von Schwermetallen durch Ausnützung ihrer Eigenschaften als äußerst wirksame Redox-Katalysatoren usw. Jedenfalls kann jedem, der der kinetischen Analyse von Reaktionen in Lösung näherzutreten hat, *Skrabals* Werk als geschlossene und reich-

haltige Darstellung warm empfohlen werden. Die Persönlichkeit des Verfassers spiegelt sich scharf im Aufbau und in der Wahl der Beispiele, nicht zuletzt auch in der Form der rechnerischen Behandlung und in der ganzen Diktion.

Die Beschränkung des Inhalts auf die „klassische" Kinetik bedeutet, daß auf die molekulartheoretische Theorie — Berechnung von Stoßzahlen, Deutung von Aktivierungswärmen und sterischen Faktoren — nicht eingegangen wird. Das erste Drittel des Buches (§ 1 bis 14) behandelt die einseitig verlaufenden Reaktionen, zunächst die Reaktionen 1., 2. und höherer Ordnung, dann die instabilen Zwischenstoffe, die Rolle des p_H, wichtige Rechenmethoden und das Abfangen von Reaktionen; die folgenden §§ 15 bis 18 handeln über umkehrbare Reaktionen, weitere Abschnitte über Simultanreaktionen, Reaktionszyklen sowie Zwischen- und Nebenreaktionen (§§ 19 bis 23). Die *Wegscheider*sche Theorie der Katalyse wird an dem historischen Beispiel der durch HCl katalysierten Cis-trans-Umlagerung geschildert, daran anschließend die induzierten Reaktionen, *Landolt*-Reaktionen, die Integration von monomolekularen Simultanreaktionen und die Berechnung von Simultankonzentrationen (§§ 24 bis 28). Zum Schlusse finden sich kurze Abschnitte über die Einflüsse von Lösungsmittel und Temperatur (§ 29) und zur Kinetik konzentrierter Systeme (§ 30). Eine Menge lehrreicher Beispiele, besonders aus der Kinetik in Lösungen, wird je nach Wichtigkeit mehr oder weniger eingehend besprochen, notfalls durchgerechnet. Die enge Verbindung von theoretischer und rechnerischer Behandlung mit dem chemischen Material wird jedem, der das Buch durcharbeitet, zeigen, wie weit man heute den Chemismus verwickelterer Vorgänge auf einfache Urreaktionen zurückführen kann, und wird das Verständnis dafür wecken, daß hier eine Aufgabe vorliegt, die in ihrer Art und Bedeutung vergleichbar ist der Präparation scharf definierter Reinstoffe aus einem Gemisch undefinierter Ausgangsstoffe, wie dies der Verfasser in dem Vorwort des Buches selbst eindrucksvoll ausspricht.

L. Ebert-Wien.

Anleitung zum Praktikum der analytischen Chemie. In drei Teilen. Von Dozent Dr. *S. W. Souci* unter Mitwirkung von Professor Dr. *F. Fischler* und Dr. *H. Thies*. Berlin: Springer. Erster Teil: *„Praktikum der qualitativen Analyse"*. Zweite, umgearbeitete und vervollständigte Auflage. IX, 139 S. 1941. RM 6,50, geb. RM 7,50. Zweiter Teil: *„Ausführung qualitativer Analysen."* Zweite, umgearbeitete und vervollständigte Auflage. XII, 127 S. 1941. RM 5,40.

Die Anleitung zum Praktikum der analytischen Chemie verfolgt den Zweck, in erster Linie dem Studierenden der Pharmazie in der knappen Ausbildungszeit von zwei Semestern ein ausreichendes Maß an Wissen und Können auf dem Gebiete der analytischen Chemie zu vermitteln. Sie gliedert sich in drei Teile: 1. Praktikum der qualitativen Analyse; 2. Ausführung qualitativer Analysen; 3. Praktikum der Gewichtsanalyse. Der Inhalt des *ersten Teiles* zerfällt in vier Abschnitte; hievon bringt der erste die Eigenschaften und Reaktionen der Alkali- und Erdalkalimetalle sowie Nachweis der Alkalimetalle und Trennung der Erdalkalimetalle. Mit den Metallen der Schwefelammoniumgruppe befaßt sich der folgende Abschnitt, der neben deren Trennung auch die Reaktionen der für die Beeinflussung des Trennungsganges wichtigen Säuren Phosphorsäure, Oxalsäure und Weinsäure bringt. Während der dritte Abschnitt die Reaktionen der Schwefelwasserstoffgruppe sowie deren Trennung zum Gegenstand hat, behandelt der vierte und letzte

Abschnitt die wichtigsten Säuren, wie Borsäure, Schwefelwasserstoff, Sauerstoffsäuren des Schwefels und ihre Trennung, ferner Sauerstoffsäuren des Chlors, Halogenwasserstoffsäuren sowie salpetrige Säure, Kieselsäure, Blausäure und Rhodanwasserstoffsäure. In den einzelnen Abschnitten sind bei Besprechung des Stoffes zahlreiche Fragen eingeschaltet, die von dem Studierenden bei Durcharbeitung des Stoffes auf dem dem Buche beigefügtem Papier gleichzeitig schriftlich ausgearbeitet werden sollen, was sicherlich für die gediegene Verarbeitung des zu Lernenden großen Nutzen bringen wird. Außerdem sind zahlreiche theoretische Kapitel über elektrolytische Dissoziation, Löslichkeitsprodukt, elektrolytische Spannungsreihe, Komplexverbindungen und kolloidalen Zustand in leichtfaßlicher Darstellung eingestreut, so daß auch nach dieser Richtung dem Studierenden ein gediegenes Wissen vermittelt wird.

Der *zweite Teil* befaßt sich mit der „Ausführung qualitativer Analysen". Dieses Buch behandelt dieselben Verbindungen, deren Eigenschaften und Reaktionen im ersten Teil der „Anleitung" besprochen wurden. Es teilt sich in gleicher Weise in vier Abschnitte, die denen des ersten Teiles in bezug auf Umfang des Stoffes vollkommen entsprechen. Jeder dieser Abschnitte enthält eine Aufzählung der Kationen und Anionen, auf die sich der nun folgende Analysengang bezieht. Zuerst werden die für jeden Abschnitt in Betracht kommenden Vorproben besprochen, worauf die Untersuchung des Sodaauszuges zwecks Anionennachweises folgt. Nach Durchführung der Kationenuntersuchung bringt ein Kapitel den Aufschluß und die Untersuchung von unlöslichen Rückständen. Viel Augenmerk ist auf die Störungen verwendet, die bei der Analyse auftreten können, und es wird gezeigt, wie man, soweit es im Bereiche der Möglichkeit liegt, diese beseitigen kann.

C. Mayr-Wien.

Heinrich Biltz, Wilhelm Klemm und *Werner Fischer*: **Experimentelle Einführung in die anorganische Chemie.** 27.—29. Auflage. Mit 24 Figuren und 1 Tafel. VII, 194 Seiten. Berlin: de Gruyter u. Co. 1941. Geb. RM 5,70.

Der „Biltz", der nun schon seit mehr als 40 Jahren den angehenden Chemikern die ersten Kenntnisse in der anorganischen Chemie vermittelt, ist jetzt in seiner 27. bis 29. Auflage erschienen. Der Gesamtcharakter des Buches ist unverändert geblieben, auch der Umfang des Buches hat nur um einige Seiten zugenommen. Ausführlicher gefaßt erscheint der Abschnitt über Hydrolyse, wodurch er an Klarheit und Verständlichkeit viel gewonnen hat. Daß von den vielen organischen Reagenzien nur einige wenige, die für den qualitativen Nachweis in den betreffenden Fällen wirklich von Bedeutung sind, aufgenommen worden sind, ist für ein Buch, das eine experimentelle Einführung in die anorganische Chemie darstellen soll, nur gut zu heißen. Sehr zu begrüßen ist das ausführliche Namen- und Sachregister, das in den früheren Auflagen sehr vermißt wurde. Die Ausstattung des Buches hinsichtlich Druck, Papier usw. läßt nichts zu wünschen übrig. So möge nun auch diese neue Auflage des allbewährten Buches auf keinem Arbeitstische des angehenden Chemikers fehlen; es wird ihm sicherlich sowohl in praktischer wie auch theoretischer Beziehung ein guter Ratgeber und Führer sein.

C. Mayr-Wien.

Herausgeber und Eigentümer: Springer-Verlag in Wien I, Schottengasse 4. — Für den Inhalt verantwortlich: Doz. Dr. habil. *Friedrich Hecht*, Wien IX, Währingerstraße 38. — Druck: Manzsche Buchdruckerei, Wien IX, Lustkandlgasse 52.